

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

J. LAVOLLAY

Licencié ès-sciences.

1^{re} THÈSE. — Études sur l'intervention du magnésium dans quelques phénomènes biochimiques et sur les principes de son rôle agronomique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 25 JUIN 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. L. LAPICQUE.

Examineurs : { M. M. JAVILLIER.
M. E. AUBEL.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1936

SÉRIE A, N° 1646

N° D'ORDRE: 2512

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

J. LAVOLLAY

Licencié ès-sciences.

1^{re} THÈSE. — Études sur l'intervention du magnésium dans quelques phénomènes biochimiques et sur les principes de son rôle agronomique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1936, devant la Commission d'examen

Président : M. L. LAPICQUE.

Examineurs : { M. M. JAVILLIER.
 { M. E. AUBEL.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIoT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . . T	Chimie biologique.	L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY . .	Zoologie.
G. URBAIN T	Chimie générale.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	Henri VILLAT . .	Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN . . . T	Chimie physique.	Ch. JACOB T	Géologie.
H. ABRAHAM . . . T	Physique.	P. PASCAL T	Chimie minérale.
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET . . . T	Calcul différentiel et calcul intégral.
M. MOLLIARD . . . T	Physiologie végétale.	E. ESCLANGON . . T	Astronomie.
L. LAPICQUE . . . T	Physiologie générale.	M ^{me} RAMART-LUCAS, T	Chimie organique.
A. COTTON T	Recherches Physiques.	H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles FABRY . . T	Enseignement de Physique.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
Charles PÉREZ . . T	Zoologie.	De BROGLIE . . . T	Théories physiques.
Léon BERTRAND . T	Géologie structurale et géologie appliquée.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
P. PORTIER T	Physiologie comparée.	P. JOB	Chimie générale.
E. RABAUD T	Biologie expérimentale.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
M. GUICHARD . . .	Chimie minérale.	PRENANT	Zoologie.
Paul MONTEL . . . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT . T	Anatomie et histologie comparées.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
L. BLARINGHEM . T	Botanique.	COMBES	Botanique.
O. DUBOSCQ . . . T	Biologie maritime.	GARNIER T	Mathématiques générales.
G. JULIA T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÉS	Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN . . . T	Minéralogie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY T	Pétrographie.	LAUGIER	Physiologie générale.
H. BÉNARD T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
A. DENJOY T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
Eugène BLOCH . . T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.)
E. DARMOIS . . .	Enseignement de Physique.	CROZE	Recherches. Physiques.
A. DEBIERNE . . . T	Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT T	Théories chimiques
A. DUFOUR T	Physique (P. C. B.).	LANQUINE	Géologie.
L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.	MILLOT	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN	Théories physiques.
		VAVON	Chimie organique.
		G. DARMOIS . . .	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MON MAITRE LE PROFESSEUR M. JAVILLIER

ERRATUM

Page 15 : Dans la formule de la dibromo-8-hydroxyquinoléine, les deux atomes de Br sont en 1-3 au lieu de 1-2.

Page 18 : Première colonne du tableau : au lieu de « *virage au rouge de phénol* », lire : « *Virage du rouge de phénol* ».

Page 51 : ligne 21 : au lieu de « *teneur globale du magnésium* », lire : « *teneur globale en magnésium* ».

Page 174 : Graphique (en ordonnées) : au lieu de $\bar{2}$, lire $\bar{1}$.

Page 175 : Dernière ligne : au lieu de

$$[Mg]_l = K [Na]_l \frac{1}{p}$$

lire :

$$[Mg]_l = K [Na]_l \frac{1}{q}$$

Page 176 : Graphique (en ordonnées) : au lieu de $\bar{2}$ et $\bar{3},5$, lire : $\bar{1}$ et $\bar{2},5$.

Page 213 : Troisième ligne : au lieu de « *page 4 (droite D₁)* », lire « *page 209 (droite D₁)* ».

Page 238 : Dix-huitième ligne : au lieu de $x = 0,24$, lire : $\frac{1}{p} = 0,24$.

Page 242 : Dix-septième ligne : au lieu de :

$$Y = K \pi P \left(1 + \frac{p}{q}\right) \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{q}{p}\right)$$

lire :

$$Y = K \pi P \left(1 + \frac{q}{p}\right) \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{q}{p}\right)$$

Page 243 : Première ligne : au lieu de :

$$Y = A P \left(1 + \frac{q}{q}\right),$$

lire :

$$Y = A P \left(1 + \frac{q}{p}\right)$$



Digitized by the Internet Archive
in 2026



INTRODUCTION

LE magnésium est l'un des éléments les plus répandus de l'écorce terrestre. Dans la classification de CLARKE il occupe la sixième place, après l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le fer et le calcium. Il représente suivant cet auteur 2,4 % de la masse terrestre.

On peut s'attendre par suite à ce que les êtres vivants, végétaux et animaux, renferment dans leurs tissus et leurs humeurs des composés magnésiens empruntés au milieu sol.

Ce serait pourtant un lieu commun de rappeler que les éléments fixés par les êtres vivants ne s'y répartissent pas dans l'ordre quantitatif de leur présence dans l'écorce terrestre.

On sait que les organismes en pratiquent une véritable sélection, absorbant abondamment les uns et les fixant *pro parte*, n'absorbant et ne fixant les autres que dans une faible mesure.

Le magnésium doit être rangé dans la première de ces deux catégories. Il pénètre avec facilité et se fixe dans les organismes.

Il s'y fixe, chez les végétaux, en proportion relativement variable suivant la composition du sol, chez les animaux en proportion beaucoup plus constante pour une espèce donnée.

Il est indispensable au développement des champignons microscopiques et à celui des végétaux supérieurs. Il l'est aussi à la vie des animaux.

Il paraît être pour toute cellule vivante un constituant *normal, nécessaire et doué d'un rôle actif dans les phénomènes biochimiques*.

Tandis que je commençais à me consacrer à la vie de laboratoire, en 1930, M. JAVILLIER venait de résumer, dans un travail intitulé *Le magnésium et la vie ; le magnésium engrais et le magnésium ali-*

ment, l'état général des connaissances sur la biochimie du magnésium et sur les possibilités de son rôle agronomique. C'est sous l'impulsion de ce Maître que je me suis attaché à résoudre certaines des questions que son exposé évoquait. Ces questions sont si multiples et si attachantes que mon travail s'est étendu sur un assez vaste domaine.

La dose de magnésium nécessaire aux animaux, les quantités indispensables à la croissance, l'utilité alors admise de cet élément dans les carences vitaminiques, son intervention dans l'utilisation des glucides alimentaires, les relations du magnésium avec les autres éléments du sol, ses relations avec la végétation, les phénomènes d'échanges auxquels il donne lieu tant dans les sols que dans les tissus vivants, telles sont les questions un peu diverses auxquelles j'ai consacré cinq années d'étude. Je crois avoir, pour chacune de ces questions, apporté des faits positifs et un certain nombre de suggestions et de théories. Celles-ci vaudront peut-être un peu par elles-mêmes, mais surtout par les recherches dont elles seront, je l'espère, les prémisses.

Ces travaux m'ont initié à d'assez nombreuses techniques et m'ont conduit à en perfectionner quelques-unes ou à en établir de nouvelles : le dosage de petites quantités de magnésium par exemple ou la détermination des échanges de bases dans les sols. J'espère, au moins de ce point de vue, avoir réalisé quelque chose d'utile.

Je remercie mon Maître le Professeur M. JAVILLIER dans le laboratoire et sous la direction de qui ce travail a été réalisé. Les conseils précieux qu'il m'a prodigués, le constant intérêt qu'il a bien voulu porter à l'évolution de mes recherches, son inépuisable bienveillance m'imposent l'agréable devoir de lui témoigner mes sentiments de vive reconnaissance et de respectueuse affection.

Je désire témoigner aussi à M. le Professeur G. BERTRAND, auprès de qui j'ai trouvé pendant mes premières études de chimie biologique et comme moniteur des Travaux pratiques, puis en de nombreuses circonstances depuis lors, un accueil particulièrement cordial, mes remerciements respectueux et reconnaissants.

M. le Professeur L. LAPICQUE a bien voulu s'intéresser à ce travail et accepter de présider le jury de ma thèse ; qu'il veuille bien accepter l'expression de ma vive reconnaissance.

Je dois à la Caisse nationale des Sciences les moyens matériels qui, durant ces deux dernières années, m'ont permis de rester fidèle

à la recherche scientifique. Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma gratitude aux Maîtres qui m'ont assuré cette possibilité.

Les présentes recherches ont été effectuées pour la plus grande part au Conservatoire National des Arts et Métiers. Il m'est agréable de souligner la bienveillance de l'accueil que j'y ai rencontré.



CHAPITRE I

TECHNIQUES ANALYTIQUES

L'analyse du contingent minéral des substances d'origine biologique pose au chimiste des problèmes de séparations et de dosages très particuliers.

Les cendres des organismes sont, en ce qui concerne les éléments métalliques généralement riches en calcium et magnésium, en potassium et sodium ; elles présentent des teneurs variables, mais, le plus souvent moindres, en fer et aluminium. Elles renferment d'autres métaux à l'état de traces, parmi lesquels on trouve surtout *Mn*, *Cu* et *Zn*. Si l'analyse de ces cendres exige l'emploi de méthodes plus fines que les techniques classiques, elle présente pourtant l'avantage de voir posé le problème du dosage de l'élément métallique dans des solutions de complexité restreinte.

Nous verrons plus loin que ces circonstances sont susceptibles d'autoriser de grandes simplifications dans la pratique analytique. Les méthodes ainsi établies ne seront pas le plus souvent applicables sans modification aux problèmes d'analyse plus généraux.

Elles contribueront pour leur part à marquer la biochimie d'un caractère d'individualité chaque jour plus apparent.

Techniques de dosage du magnésium.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont nécessité un nombre considérable de dosages de l'élément magnésium. Bien souvent les produits ou substances à analyser renfermaient des quantités très faibles de ce métal, souvent aussi on ne disposait que de masses restreintes de la matière. Il était donc nécessaire d'utiliser une technique permettant le dosage de petites quantités de magnésium, de l'ordre du milligramme.

A l'époque où ce travail a été commencé, MM. JAVILLIER et DJÉLATIDÈS [1] venaient de mettre au point une méthode de dosage du magnésium que j'ai moi-même appliquée lors de mes premières recherches.

TECHNIQUE DE JAVILLIER ET DJÉLATIDÈS

La matière première est incinérée jusqu'à cendres blanches. On reprend ces dernières par l'acide chlorhydrique dans les conditions habituelles pour insolubiliser la silice, on évapore et reprend par l'acide nitrique dilué. On porte à l'ébullition pour peroxyder le fer et l'on évapore à sec au bain-marie. On reprend par l'acide chlorhydrique à 2 %, on filtre et concentre la liqueur à 10 cc. dans un bécher de 50 cc.

On ajoute de l'ammoniaque lentement et en agitant jusqu'à précipitation complète. Le précipité est un mélange de phosphates et d'hydrates de calcium, magnésium, fer, aluminium. On verse alors en agitant, de l'acide acétique de manière à réaliser une concentration d'environ 10 % en cet acide. Les phosphates de calcium et magnésium passent en solution. On chauffe au bain-marie bouillant 1/4 d'heure et filtre la liqueur tiède. On lave soigneusement le vase et le filtre avec de l'acide acétique à 2 %.

Le filtrat est réduit à 10 cc. ; on y précipite le calcium à l'ébullition par addition de *QS* et sans trop grand excès, d'oxalate d'ammonium à 1 %. On filtre à chaud sur un filtre en verre aggloméré de Schott doublé d'une rondelle de cellulose. On lave le précipité à l'eau bouillante (12-15 cc.). La solution, avec les liqueurs de lavage, est réduite à 10 cc. dans un bécher de 50 cc. La séparation de calcium et magnésium, disent les auteurs, s'effectue de façon satisfaisante, même s'il y a notable excès du *Ca* sur le *Mg* si, comme l'a observé CANALS, la dilution du *Mg* dépasse le $1/10^3$, si la filtration de l'oxalate calcique est faite sans attendre, dès sa formation, et si l'oxalate calcique est soigneusement lavé.

Cette liqueur doit renfermer entre 0,5 et 2 mgr. 5 de magnésium. On lui ajoute 2 cc. de chlorure d'ammonium à 2 % puis 3 cc. de phosphate diammoniacal à 2 %. On porte et maintient à légère ébullition tandis qu'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque au 1/4 (4 cc. environ). On laisse refroidir et ajoute 5 cc. d'ammoniaque concentré ; puis on laisse reposer pendant au moins une heure et

demie. Si les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien ne sont pas bien formés, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et recommence la précipitation.

Le précipité est rassemblé sur un filtre de verre aggloméré, doublé d'une rondelle de cellulose. Ce précipité est complètement entraîné sur le filtre à l'aide de l'eau-mère utilisée à plusieurs reprises pour faciliter l'opération. Le filtre et le précipité sont lavés par trois fois 2 cc. d'ammoniaque diluée au 1/2.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est dissous dans 20 cc. d'acide sulfurique à 10 % et la liqueur est versée directement dans l'ampoule servant aux dosages du phosphore suivant COPAUX.

On ajoute dans cette ampoule 8 cc. d'éther exempt d'alcool, on agite pour saturer d'éther la liqueur, puis on verse par fractions de 2 à 3 cc., en agitant chaque fois, 10 cc. d'une solution de molybdate de sodium à 15 %. On laisse quelques instants le complexe phospho-molybdoéthéré se rassembler, puis on centrifuge. Du volume occupé par le complexe on déduit la quantité de phosphore, en se reportant à la courbe de correspondance de l'ampoule utilisée. De la masse de phosphore dosé, on tire par le calcul la masse de magnésium qui lui correspond dans le phosphate ammoniaco-magnésien.

$$Mg \text{ (en mgr.)} = P \text{ (en mgr.)} \times 0,7835$$

Un tableau de chiffres emprunté aux auteurs est reproduit ci-dessous, il indique les résultats de dosages de *Mg* dans l'analyse de solutions renfermant en outre : acide phosphorique, calcium, fer, aluminium, métaux alcalins et dont la composition variable approchait celle d'un certain nombre de matières alimentaires.

<i>Mg</i> introduit	<i>Mg</i> trouvé	Moyenne	Err %	Err moyenne
2,28	2,14	2,21	— 6,2	— 3,1 %
	2,17		— 4,9	
	2,17		— 4,9	
	2,18		— 4,4	
	2,20		— 3,6	
	2,20		— 3,6	
	2,24		— 1,8	
	2,30		+ 0,8	
	2,30		+ 0,8	
1,92	1,84	1,90	— 4,2	— 1,1
	1,85		— 3,7	
	1,87		— 2,6	
	2,04		+ 6	

<i>Mg</i> introduit	<i>Mg</i> trouvé	Moyenne	<i>Err</i> %	<i>Err</i> moyenne
1,29	1,36	—	+ 5	—
1,28	1,25	1,31	— 2,4	+ 2,3
	1,33		+ 3,9	
	1,37		+ 7	
1,27	1,23	1,27	— 3,2	0
	1,25		— 1,6	
	1,27		0	
	1,33		+ 4,7	

J'ai utilisé cette technique pour le dosage du magnésium dans différentes matières premières servant à constituer les régimes alimentaires destinés aux animaux, dans un certain nombre de végétaux et aussi dans les liqueurs provenant de la minéralisation d'animaux soumis à des régimes définis.

Maniée avec soin cette méthode est capable de grande précision. Le dosage du magnésium proprement dit : précipitation du phosphate-ammoniac-magnésien et détermination de son phosphore suivant COPAUX ne souffre pas de grandes difficultés. Cependant le mode de dosage implique que l'on ait à faire au précipité répondant à la formule $PO^4MgNH^4, 6H^2O$; en principe c'est ce que l'on obtient en effectuant la précipitation à l'ébullition ; il y a cependant là une source d'erreur accidentelle, très difficile à déceler lorsqu'elle survient. Les séparations préalables des métaux du groupe du fer et celle du calcium nécessitent une série de filtrations et de concentrations relativement longues à effectuer.

D'autre part, la séparation des métaux du groupe du fer est délicate et l'on doit souvent la répéter une deuxième fois pour éliminer intégralement le fer et l'aluminium dont les phosphates viendraient surcharger le précipité de phosphate ammoniac-magnésien et fausser le dosage (1). Enfin la technique de JAVILLIER et DJÉLATIÈS ne permet pas le dosage avec une approximation suffisante de quantités de magnésium inférieures à 0 mgr. 5.

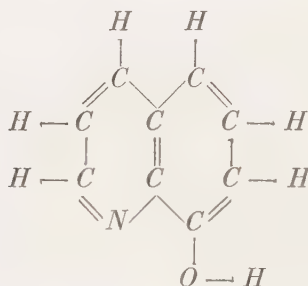
C'est donc pour des raisons diverses, mais surtout par souci de déterminer des quantités plus faibles et d'éviter de trop nombreuses opérations de filtration et d'évaporation que, sur le conseil même de M. JAVILLIER, j'ai étudié une nouvelle méthode.

(1) D'après certains auteurs on peut se dispenser d'effectuer cette séparation (WOLFF, etc...).

L'emploi de la 8-hydroxyquinoléine comme réactif précipitant me permet en outre de résoudre de façon simple et rapide le problème de la séparation des métaux du groupe du fer, et des métaux dits catalytiques (*Zn*, *Cu*).

LA 8-HYDROXYQUINOLÉINE

La 8-hydroxyquinoléine C^9H^7ON est à la température ordinaire



un solide blanc cristallisé en longues aiguilles soyeuses. Elle est soluble dans l'alcool et un grand nombre de solvants organiques, dans les acides et dans les bases. Elle est presque insoluble dans l'eau (70-80 mgr. % cc. d'après HAHN et WIEWEG) [2].

SELS MÉTALLIQUES.

La combinaison de cette substance avec le cuivre a été préparée et décrite occasionnellement en 1882 par SKRAUP [3]. Le sel d'argent en a été étudié par VIS [4] en 1892.

Au cours d'un travail consacré à la spectroscopie des composés de la 8-hydroxyquinoléine ainsi qu'à leur degré d'hydrolyse, FOX [5] en 1910, montre que cette substance se conduit soit comme une base plus faible que l'aniline, soit comme un acide sensiblement plus faible que le phénol. Elle n'en est pas moins capable de donner naissance à de nombreux sels métalliques (1) qu'il prépare en dissolvant la 8-hydroxyquinoléine, dans la quantité théorique de $NaOH$ puis ajoutant une solution neutre de l'acétate métallique.

Il décrit les propriétés et effectue l'analyse des sels obtenus. Ceux de cuivre, cadmium, nickel, sont verdâtres. Ceux d'argent, de

(1) Le nom de sel est donné ici au produit de substitution d'une valence métallique à un hydrogène phénolique.

plomb, de zinc, de manganèse sont jaune brillant, tandis que ceux de cobalt, baryum, calcium et magnésium sont couleur chamois.

Tous les sels, séchés, ont donné par ébullition avec le benzène et le chloroforme des solutions jaunes qui, après filtration, donnaient la réaction du métal.

Le sel de plomb est le plus soluble dans le benzène. Tous sont pratiquement insolubles dans l'eau. Une dessiccation d'une heure à 100° élimine toute l'eau de cristallisation et il n'y a pas de perte d'oxine (1).

L'analyse donne les teneurs suivantes en métal :

<i>Ag</i> : 42,85 %	<i>Pb</i> : 39,3	<i>Cd</i> : 28,3
<i>Zn</i> : 17,4	<i>Mg</i> : 7,7	<i>Co</i> : 15,4
<i>Mn</i> : 14,9	<i>Ca</i> : 12,5	<i>Ba</i> : 32

APPLICATIONS A L'ANALYSE.

Pendant une assez longue période, les sels de la 8-hydroxyquinoléine paraissent être tombés dans l'oubli, puisque c'est seulement en 1926 qu'un petit article de HAHN [6] rappelle l'utilisation possible de l'oxine pour les dosages d'*Al* et de *Mg*. D'ailleurs BERG [7], qui, la même année, publiait sa méthode de dosage de la 8-hydroxyquinoléine par bromuration indique en 1927 une méthode de dosage du *Mg*, par combinaison avec l'oxyquinoléine. Puis HAHN et WIEWEG [2] décrivent les dosages pondéraux de *Mg*, *Zn*, *Al* par pesée des mêmes combinaisons ; ils indiquent la séparation possible de métaux *Zn* et *Mg* par exemple. Les cas envisagés sont d'ailleurs simples, l'un des métaux précipitant en milieu acide, l'autre en milieu alcalin.

Depuis cette époque la 8-hydroxyquinoléine est souvent utilisée comme réactif quantitatif en analyse minérale.

Les méthodes visant le dosage du magnésium seront seules retenues ici. Elles ne se différencient que par les circonstances de précipitation ; toujours on ajoute une solution alcoolique de 8-hydroxyquinoléine à la liqueur contenant *Mg* et on alcalinise par un excès d'ammoniaque. On chauffe, on filtre et lave le précipité. Suivant les quantités à doser les auteurs adoptent la pesée du précipité ou la volumétrie de la 8-hydroxyquinoléine.

(1) On désigne parfois la 8-hydroxyquinoléine sous le vocable abrégé d'oxine.

C'est ainsi que HAHN et WIEWEG [2] pèsent le précipité séché à 140°-150° et répondant à la formule $(C^9H^6ON)^2Mg$, que STREBINGER et REIF [10] envisageant des milieux contenant aussi du *Ca*, s'en débarrassent préalablement par précipitation oxalique, puis précipitent le *Mg* en présence de $ClNH^4$ et pèsent le corps $(C^9H^6ON)^2Mg \cdot 12H^2O$ après séchage du précipité à 105°. La gravimétrie est encore mise en œuvre avec HOUGH et FICKLEN [11] qui calcinent le précipité magnésien et pèsent le résidu sous forme de magnésie.

Il semble pourtant que la faveur aille aux méthodes volumétriques lorsque les quantités à doser sont faibles.

Citons l'intéressante technique proposée par HOUGH et FICKLEN [11] en 1930 : l'oxyquinoléine du précipité est dosée après redissolution dans l'acide sulfurique normal au moyen d'une solution titrée de MnO_4K . Fort malheureusement le produit d'oxydation est brun et ne permet pas le dosage exact de quantités importantes de 8-hydroxyquinoléine.

Apparues presque simultanément les techniques de BOMSKOV [12] et de GREENBERG et MACKEY [13] sont destinées au dosage du *Mg* dans le sérum sanguin.

Tandis que BOMSKOV évite l'entraînement du *Ca* par une précipitation en deux temps, les auteurs américains immobilisent cet élément par l'acide oxalique comme l'avaient déjà réalisé HAHN et HARTLEB [9] ainsi que KOLTHOFF [14]. Ils évitent ainsi une filtration. Enfin, après précipitation par l'oxyquinoléine en milieu ammoniacal et centrifugation (*B*) ou filtration (*G* et *M*) suivie du lavage du précipité ils dosent l'oxyquinoléine par bromuration et dosage du Br^2 libéré en excès (faible pour BOMSKOV) (important pour *G* et *M*) :

Dernièrement M. GLOMAUD [15-16] a appliqué une technique identique à celle de BERG. Il convient enfin de mentionner les méthodes colorimétriques basées sur la propriété réductrice de la 8-hydroxyquinoléine, propriété permettant un dosage colorimétrique de cette substance (YOSHIMATSU SHUN-ICHI [17], EICHOLTZ et BERG [18], HOUGH et FICKLEN [11]).

Recherches personnelles.

L'usage de la 8-hydroxyquinoléine fut étudié dans le but de doser le magnésium dans les liqueurs provenant de la minéralisation de tissus, humeurs et matières alimentaires.

TECHNIQUE I.

Ces liqueurs contiennent, à côté du magnésium, des métaux alcalins, du *Ca*, du *Fe* et à l'état de traces *Cu*, *Al*, *Mn* et *Zn*.

Or la 8-hydroxyquinoléine, en vertu de ses aptitudes réactionnelles vis-à-vis de la presque totalité des métaux, à l'exception des alcalins, nécessite une séparation préalable.

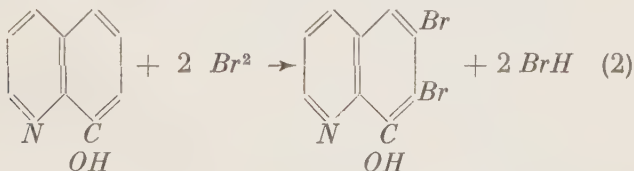
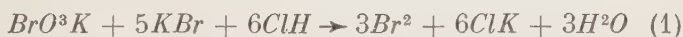
Il fut tout d'abord procédé, comme par les précédents auteurs, à une séparation préalable des métaux du groupe du fer (élimination sous forme de phosphate et d'acétate basique).

Le calcium était précipité sous forme d'oxalate avec les précautions d'usage.

Dans la solution ne restaient donc que *Mg* et des traces de métaux non éliminés : *Cu*, *Zn* ; des traces aussi de *Fe* et *Al* imparfaitement séparés.

La solution versée dans une fiole conique de 150 cc. et y occupant un volume de 30-40 cc. était additionnée de Q. S. d'une solution de 8-hydroxyquinoléine à 5 % dans l'alcool à 96 puis d'ammoniaque en excès (1 cc. en plus de la quantité nécessaire à la neutralisation). La fiole était portée 10 m. au bain-marie bouillant, puis on filtrait le précipité sur un filtre de Schott doublé de cellulose et le précipité était lavé 2 fois par 20 cc. d'ammoniaque à 2 % bouillant, 2 fois par 20 cc. d'alcool à 96 (neutralisé par l'ammoniaque) puis une fois encore par 20 cc. d'ammoniaque à 2 % bouillant.

Le précipité (correspondant à une masse de *Mg* comprise entre 0 mgr. 5 et 4 mgr. 5) était alors dissous dans l'acide chlorhydrique au 1/4 et, dans la solution obtenue, l'oxyquinoléine dosée par bromuration suivant BERG, à l'aide du mélange bromure-bromate, et d'après les réactions :



Dans ce but, on ajoutait dans la fiole à vide contenant le produit de dissolution chlorhydrique : 2 cc. de bromure de potassium à 40 %, puis très exactement 5 cc. de bromate de potassium 0,05 *M*.

Les parois bien lavées par un jet de pissette, la fiole était bouchée avec un bouchon paraffiné (1). On laissait la bromuration s'effectuer pendant 10 m., puis on déterminait l'excès de brome, en ajoutant par l'ajutage latéral, sans ouvrir la fiole, 10 cc. d'iodure de potassium à 20 % et, après agitation, en titrant l'iode déplacé au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium environ 0,1 *N* en présence d'empois d'amidon frais ajouté à la fin de l'opération. Dans le précipité magnésien 1 atome gr. de *Mg* est lié à 2 molécules gr. d'oxyquinoléine.

Or, d'après l'équation (2) la bromuration d'une molécule gr. d'oxyquinoléine réclame 4 atomes gr. de *Br*. La quantité de brome réclamé par l'oxyquinoléine correspondant à 1 atome de *Mg* est donc : 8 atomes gr.

D'autre part la quantité de brome libérée par le mélange bromure-bromate est fixée par la quantité de bromate présent, d'après l'équation (1) :



d'où :



On en conclut que les 5 cc. de bromate ajoutés, fournissent une quantité de brome capable de bromer l'oxyquinoléine correspondant à :

$$\frac{5 \times 6 \times 24,4}{20.000 \times 8} = 4 \text{ mgr. } 56 \text{ } Mg.$$

(1 cc. de bromate correspond à 0 mgr. 912 de *Mg*.) La solution de thiosulfate a été préparée en dissolvant 25 gr. de thiosulfate de sodium cristallisé dans Q. S. d'eau pour 1.000 cc. Son titre exact a été déterminé par un dosage à blanc, c'est-à-dire qu'ayant introduit dans la fiole conique de l'acide chlorhydrique au 1/4, 2 cc. de bromure, 5 cc. de bromate, puis 10 cc. d'iodure, on a déterminé le volume de thiosulfate nécessaire pour réduire l'iode libéré soit *N*cc.

Si l'on désigne par *n* le nombre de centimètres cubes de thiosulfate utilisés au cours du dosage de l'hydroxyquinoléine, l'expression suivante donne, en milligrammes, la quantité de *Mg* :

(1) On trouvera plus loin la description d'un dispositif perfectionné (p. 23).

$$Mg \text{ (en mgr.)} = \left(5 - 5 \frac{n}{N}\right) 0,912.$$

Cette technique établie d'après les données recueillies dans la littérature a donné d'assez bons résultats.

Cependant d'assez fréquentes irrégularités montrèrent :

1° Que l'alcalinisation du milieu par l'ammoniaque en excès, opération qui n'avait fait l'objet d'aucune remarque de la part des auteurs, donnait lieu à des variations dans la masse du précipité suivant que l'ammoniaque se trouvait en faible ou considérable excès. Il apparut donc nécessaire de se maintenir dans une zone de pH à déterminer.

2° Que la présence de phosphates donnait lieu à des résultats erronés par défaut (et cela n'avait rien d'extraordinaire dans un milieu où acide phosphorique, magnésium et ammoniaque devaient donner naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien).

3° Que l'alcool employé pour le lavage du précipité dans le but de le débarrasser de l'hydroxyquinoléine libre qu'il peut retenir par adsorption, se montrait capable de décolorer complètement un précipité souillé par la présence du sel de fer de l'oxyquinoléine et, de ce fait, fortement teinté en vert-noir.

4° Que les pertes accidentelles de brome lors de l'opération finale n'étaient pas négligeables.

Une étude systématique portant sur les points suivants fut donc entreprise :

I. — *Etude des conditions optima de précipitations.*

Tout d'abord, afin d'éviter les variations d'alcalinité au cours des opérations, la soude fut substituée à l'ammoniaque, comme agent d'alcalinisation.

Autre avantage de ce réactif : il évite la formation possible de phosphate ammoniaco-magnésien, à condition que le milieu soit exempt de tout sel ammoniacal.

Dans ces conditions il apparut que la précipitation du magnésium commence, tout en étant incomplète, aux environs de la neutralité, elle devient totale pour une alcalinité située légèrement au dessus de la fin de virage du rouge de phénol et qui se signale par le rassemblement en masse du précipité. Elle est totale pour l'alcalinité

correspondante au virage au bleu de la thymol-sulfone-phthaléine, totale au virage de la thymol-phthaléine et du bleu C_4B . Un excès de soude correspondant à la concentration $N/10$ diminue la masse du précipité qui peut d'ailleurs être complètement redissous à des concentrations supérieures. La thymol-sulfone-phthaléine paraît être l'indicateur de choix ; *elle n'est pas adsorbée* par le précipité, chose importante car une adsorption de matière colorante se traduit par une consommation de brome lors du dosage et partant par une *erreur par défaut*.

DOSAGE DE QUANTITÉS CONNUES DE MAGNÉSIUM PAR PRÉCIPITATION AVEC LA 8-HYDROXYQUINOLÉINE DANS DES CIRCONSTANCES VARIÉES D'ALCALINITÉ.

Virage au rouge de phénol		Entre rouge phénol et bleu C_4B		Fin virage Thym. Sulfone-Phtal.		Virage du Jaune P (Poulenc)	
Introduit mgr. de Mg	Trouvé Mg	Introduit mgr. de Mg	Trouvé Mg	Introduit mgr. de Mg	Trouvé Mg	Introduit mgr. de Mg	Trouvé Mg
0,60	0,52	0,60	0,57	0,62	0,61	0,60	0,56
0,60	0,50	0,60	0,60	0,98	1,00	0,60	0,53
0,60	0,53	0,60	0,60	1,24	1,23	0,60	0,53
0,60	0,53	2,98	3,00	1,24	1,27	2,98	2,71
0,60	0,53	2,98	3,00	2,48	2,48	2,98	2,70
2,98	2,93	2,98	2,97	2,98	2,97		
		3,40	3,40	3,40	3,40		

Il n'est pas ici consigné de chiffres de dosages pour des milieux de réaction moins alcaline que le virage du rouge de phénol et plus alcaline que celui du jaune P . Les chiffres trouvés s'écartent en effet considérablement des chiffres cherchés ; les conditions de milieu sont notoirement défectueuses.

D'autre part, la précipitation doit être conduite de façon progressive en employant de la soude diluée $\left(\frac{N}{4}\right)$: une alcalinisation trop rapide — entraînant des élévations de pH locales exagérées — conduit à des résultats tantôt par excès (emprisonnement d'oxyquinoléine libre dans le feutrage du précipité) tantôt par défaut, sans doute par suite de la formation de phosphate trimagnésien.

Les recherches de FLECK et WARD [19], relatives aux pH de précipitation des sels de la 8-hydroxyquinoléine, furent publiées alors que le présent travail était déjà effectué.

Or, il résulte en effet des recherches de ces auteurs que la précipitation du magnésium par la 8-hydroxyquinoléine, qui commence à s'effectuer à un pH voisin de 7 ne devient totale qu'à pH 9,51. Elle

reste intégrale jusqu'à pH 12,84 au delà de quoi elle tend très vite vers 0 [Voir le graphique ci-dessous].

Limites de pH pour lesquels la précipitation des métaux est totale

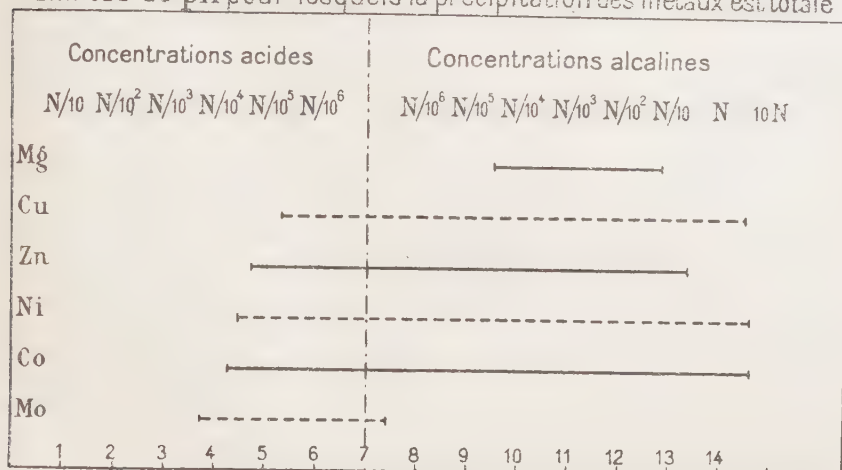


Fig. 1.

II. — Etude des solubilités des sels de la 8-hydroxyquinoléine.

Ayant observé qu'un précipité d'hydroxyquinoléinate magnésien souillé et coloré par la présence du sel ferrique de la même substance pourrait être purifié par lavage à l'alcool auquel la combinaison ferrique communique sa coloration en passant en solution, j'ai recherché s'il n'y avait pas là le principe d'une méthode de séparation.

Or, en consultant la littérature je constatais que Fox avait bien noté la solubilité des sels de l'hydroxyquinoléine dans le benzène et le chloroforme, signalant que le sel de plomb était le plus soluble dans le benzène.

Cependant les seuls métaux envisagés par Fox sont : *Cu*, *Cd*, *Ni*, *Ag*, *Pb*, *Mn*, *Co*, *Ba*, *Ca* et *Mg* ; tous, d'après lui, donnent des sels solubles dans le benzène et le chloroforme. Je constatais en outre que BARGELLINI et BELLUCCI [8] avaient noté, de leur côté, en 1923, les solubilités suivantes :

- Sel de *Cu* : soluble dans l'alcool chaud.
- *Ni* : soluble dans l'alcool chaud.
- *Pd* : soluble dans l'alcool concentré (?)
- *Pt* : soluble dans l'acide acétique.
- *Fe* : soluble dans l'alcool-pyridine.

Cependant, de ces données fragmentaires, aucune application à l'analyse n'avait été tentée, à ma connaissance.

Comme l'alcool était déjà utilisé pour le lavage du précipité magnésien en vue de le priver intégralement d'oxyquinoléine libre et que d'ailleurs ce solvant s'imposait de préférence au chloroforme et au benzène, en raison de sa solubilité dans l'eau, pour l'épuisement d'une substance humide, c'est sur ce solvant qu'ont porté les premiers essais.

Les solubilités ont été appréciées en laissant en contact pendant 24 h., à la température du laboratoire, un excès du sel d'oxyquinoléine avec de l'alcool alcalinisé par 8 p. 1000 d'ammoniaque (1), le flacon étant agité deux fois pendant une heure. Le liquide est ensuite centrifugé ; on en évapore 100 cc. dans un bécher taré ; les solubilités ainsi déterminées figurent dans le tableau suivant.

SOLUBILITÉ DANS L'ALCOOL ALCALINISÉ PAR 8 CC. P. 1000 D'AMMONIAQUE DE QUELQUES SELS MÉTALLIQUES DE LA 8-HYDROXYQUINOLÉINE (À FROID).

Hydroxyquinoléinate de :	Mgr. p. 100 cc.
<i>Ca</i>	0
<i>Mg</i>	0
<i>Mn</i>	21
<i>Al</i>	55
<i>Fe</i>	10
<i>Cu</i>	10
<i>Sn</i>	905
<i>Sb</i>	22
<i>Pb</i>	77
<i>Ag</i>	soluble mais rapid ^t réduit
<i>Co</i>	10
<i>Cd</i>	4
<i>Zn</i>	13

À chaud, les solubilités des sels solubles à froid s'élèvent et parfois dans des proportions considérables (*Al*, *Cu*, *Zn*, *Fe*, *Sn*). Les sels alcalino-terreux insolubles dans l'alcool le sont aussi dans les autres solvants organiques usuels (Ether, Acétone, Chloroforme, Tétrachlorure de carbone, Benzène, Toluène, Ether de pétrole). C'est en particulier le cas du calcium pour lequel il a été tenté de trouver un solvant, sans y parvenir. Les sels des métaux solubles

(1) L'alcalinité du solvant est alors comprise dans les limites de moindre solubilité du sel magnésien (cf. p. 19).

dans l'alcool sont en général solubles dans les autres solvants organiques, parmi lesquels le Chloroforme est à retenir pour le fer et l'aluminium, l'Ether et le Tétrachlorure de carbone pour le composé stannique, etc...

La solubilité dans l'alcool des sels du groupe du fer (*Al*, *Fe*, *Mn*) devait revêtir un intérêt primordial s'il était possible de profiter de cette solubilité pour effectuer une séparation quantitative dans un précipité global. Les sels des métaux présents à l'état de traces dans les solutions envisagées (*Mn*, *Cu*) étant également solubles, j'ai essayé la séparation d'un précipité magnésien dans le précipité complexe provenant de la précipitation à l'hydroxyquinoléine d'une liqueur contenant *Mg*, *Fe*, *Al*, *Mn*, *Zn* et *Cu* en proportions variables.

1° La reprise du précipité sur le filtre par ce solvant effectuée à chaud montra que la séparation était en effet possible.

Cependant il était nécessaire d'utiliser l'alcool en grand excès versé progressivement pendant que l'on triturait le précipité.

2° Il est beaucoup plus expédient de reprendre le précipité global par l'alcool chaud dans un tube de centrifugeuse. Le précipité mis en suspension dans l'alcool, le tout est porté au bain-marie jusqu'à début d'ébullition, refroidi, et décanté. Trois reprises successives permettent dans ces conditions l'élimination totale de quantités de sels de fer et d'aluminium de l'ordre du milligramme (quantités exprimées en poids du métal) en présence du sel magnésien correspondant à une masse de *Mg* de l'ordre du mgr.

EXEMPLES DE SÉPARATIONS PAR REPRISE DU PRÉCIPITÉ GLOBAL
AU MOYEN D'ALCOOL ALCALINISÉ (3 LAVAGES COMME INDiqué).

<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Mg</i> dosé	Erreur %
0,6	0,7	0	3,28	3,21	— 2,1 %
0,5	1	0	1,64	1,67	+ 1,8 %
0,5	0	12	3,28	3,29	+ 0,3 %
0	1	10	2,48	2,50	+ 0,8 %
0,4	0	6	2,48	2,48	0
0,5	0,5	5	2,02	2,06	+ 2 %
0,3	0,3	3	1,01	1,03	+ 2 %
0,5	0	6	0,62	0,61	— 1,6 %

3° Le chloroforme, meilleur solvant que l'alcool pour les hydroxyquinoléinates de *Fe* et d'*Al*, mais peu soluble dans l'eau, peut être

employé dans le même but. Une agitation vigoureuse, amenant les particules de précipité au contact du solvant s'impose alors et l'opération est plus délicate.

On peut remédier à cet inconvénient en effectuant un premier lavage à l'alcool, suivi d'un ou plusieurs lavages au chloroforme. Mais la forte densité de celui-ci, très voisine de celle de l'hydroxyquinoléinate magnésien, s'oppose à la décantation centrifuge.

De très bons résultats sont au contraire obtenus par l'emploi d'un solvant mixte, plus actif que l'alcool, constitué d'un mélange à 80 % d'alcool et 20 % de chloroforme. Ce solvant permet une séparation plus rapide que l'alcool sans présenter les inconvénients du chloroforme. Ce solvant est alcalinisé par 0 cc. 4 % d'ammoniaque $d = 0,921$.

4° Les séparations par reprise du précipité global étaient dans certains cas incomplètes ou tout au moins plus longues ; tel était le cas chaque fois que la précipitation avait été effectuée rapidement, par alcalinisation trop brusque du milieu.

La précipitation par l'hydroxyquinoléine des différents métaux intervient à différents degrés de l'échelle des *pH*. *La séparation ultérieure par différence de solubilités s'effectue avec une grande facilité si les hydroxyquinoléinates sont précipités de façon successive lorsque, partant d'une solution acide, on remonte lentement le pH en milieu tamponné au moyen de soude diluée.*

III. — *Etude du dosage final. Dosage de l'hydroxyquinoléine par bromuration.*

Ce dosage ne comporte pas de difficulté spéciale :

1° Le temps nécessaire à la bromuration de la 8-hydroxyquinoléine a été réduit progressivement de 10 à 3 minutes, temps suffisant pour bromer la totalité de la substance, même en présence d'un très léger excès de brome seulement, le volume de la liqueur étant d'environ 50 cc. On trouve la confirmation de ce résultat dans un travail de H. R. FLECK, P.-J. GREENANE et A. M. WARD [21].

2° On constate souvent, au cours de la réduction par le thiosulfate de l'iode libéré, la présence en suspension de particules brunes sur la nature desquelles je ne suis pas en mesure d'apporter de précisions. Elles représentent toutefois une combinaison iodée de la 8-hydroxy-

quinoléine qui libère très progressivement son iode lorsque la concentration en iode de la liqueur s'atténue. Une réduction trop rapide, résultat d'un écoulement accéléré de la solution de thiosulfate conduit, de ce fait, à une erreur par défaut sur le volume de thiosulfate. *Cette erreur est toujours évitée si le thiosulfate est versé lentement et si, en même temps, une agitation continue favorise la disparition progressive des dites particules.*

3° Comme dans tous les dosages iodométriques la plus grande précision est obtenue lors du virage final : a) par l'emploi d'empois d'amidon frais ; b) en quantité aussi faible que possible et c) tout à la fin du dosage.

4° Les pertes de brome par volatilisation, pertes accidentelles, et par conséquent variables, surtout l'été, sont difficiles à éviter, même en utilisant comme plus haut une fiole à vide permettant l'addition d'iodure de potassium par son ajutage latéral et évitant le débouchage du récipient.

Il est clair qu'un dispositif restant rigoureusement clos pendant toute la durée des opérations était souhaitable.

Le petit appareil suivant répond à ces conditions : Il est formé

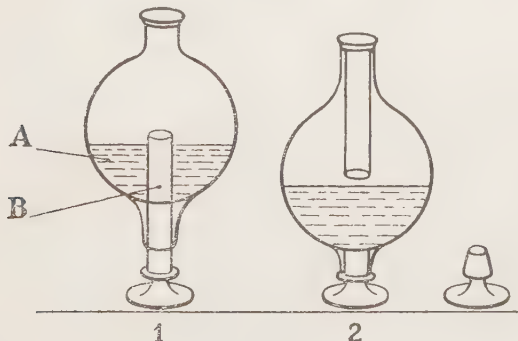


Fig. 2.

d'une sphère en verre bitubulée. Les deux tubulures se trouvent aux extrémités du même diamètre. L'une d'elles pénètre à l'intérieur de la sphère jusqu'au centre de celle-ci, elles sont toutes deux bouchées à l'émeri et les bouchons à large tête plate peuvent servir alternativement de pieds à la fiole.

Pour effectuer une bromométrie, on introduit la substance à doser en A, la fiole étant dans la position 1 (en l'occurrence le produit de dissolution acide du sel de la 8-hydroxyquinoléine). On verse, à la

pipette, de l'iodure de potassium dans la tubulure inférieure en *B*. Puis en *A*, un excès de bromure de potassium ; en *A* également une quantité rigoureusement mesurée de bromate de potassium et l'on bouche aussitôt. On mélange par agitation circulaire ; la bromuration effectuée on retourne la fiole qui se trouve alors dans la position 2, on la débouche et l'on titre l'iode libéré, directement, dans la fiole placée sous la burette de thiosulfate.

On pourrait à la rigueur utiliser dans le même but une fiole conique tubulée analogue à celle qui est employée en calcimétrie ; on placerait l'iodure dans la tubulure latérale. Cependant la difficulté consiste dans ce cas à rassembler l'intégralité de l'iodure (où de l'iode est libéré avant le mélange des deux liquides par les vapeurs de brome) dans la partie centrale de la fiole.



Fig. 3.



Fig 4.

On pourrait aussi se servir du petit appareil dessiné ci-dessus et dû à E. E. HUGHES et S. F. ACREE [22] mais qui paraît plus fragile et d'un usage plus délicat que mon dispositif personnel.

Les différentes études préliminaires exposées ci-dessus conduisent à la technique suivante, destinée au dosage du magnésium dans les milieux résultant de la minéralisation des produits d'origine biologique. Il convient de rappeler dès l'abord que cette technique est destinée au dosage du magnésium dans les végétaux ou les produits animaux, dont la teneur en métaux est faible, à l'exception des alcalins et alcalino-terreux. La méthode décrite ici serait inapplicable aux solutions riches en autres métaux (groupe du fer, etc...). On verra plus loin d'ailleurs que la 8-hydroxyquinoléine peut encore être utilisée pour l'analyse de ces solutions (Cf. page 129).

TECHNIQUE DE SEMI-MICRODOSAGE DU MAGNÉSIUM :

0,5 mgr. - 4,5 mgr.

I. *Mise en solution.*

La matière première est minéralisée, soit par incinération dans une capsule de porcelaine, soit par le mélange nitroperchlorique. Le résidu minéral est repris par un peu d'acide chlorhydrique et mis en solution. On en prélève une partie aliquote (10 à 20 cc.) qui est versée dans un tube de centrifugeuse en Pyrex de 40 cc.

II. *Séparation du calcium.*

On ajoute trois gouttes d'acide acétique destiné à tamponner le milieu et un léger excès d'oxalate de sodium (solution à 2 %), et l'on amène le milieu, avec de la soude, à un *pH* voisin de 5 apprécié au rouge de méthyle. Dans ces conditions le fer reste en solution, même en présence de phosphates, et le calcium précipite. On porte le tube, maintenu par une pince en bois, au bain-marie bouillant pendant 10 m. A ce moment on centrifuge, à chaud. Si l'on veut doser le calcium, on décante et rince trois fois le précipité à l'eau chaude ; on décante et réunit chaque fois les liqueurs de lavage à la liqueur provenant de la précipitation.

Il est alors loisible de dissoudre le précipité d'oxalate de calcium dans l'acide sulfurique à 10 % et de doser l'acide oxalique, dans le tube même, au permanganate de potassium.

Si l'on ne désire pas doser le calcium, on laisse le précipité d'oxalate calcique dans le fond du tube et l'on y dose le magnésium, sans plus se préoccuper du précipité.

III. *Précipitation du magnésium et des autres métaux en bloc.*

La liqueur provenant de la séparation du calcium, occupant un volume de 25 cc. environ, est maintenue ou transvasée dans un tube de centrifugeuse en Pyrex de 40 cc. On y verse une quantité suffisante de 8-hydroxyquinoléine en solution à 2,5 % dans l'acide acétique (1) (1 cc. de cette solution correspond sensiblement à 2 mgr.

(1) L'acide acétique est employé comme solvant de l'hydroxyquinoléine pour deux raisons : 1^o la conservation du produit y est meilleure ; 2^o il permet le dosage accessoire du fer, métal dont le sel est soluble dans l'alcool et qui se trouverait partiellement dissous si l'on employait l'oxine en solution alcoolique.

de *Mg*). On alcalinise progressivement en agitant, avec de la soude *N/4* jusqu'au virage convenable de la thymol-sulfone-phtaléine (1) de façon à dépasser légèrement *pH* 9,5. Les métaux présents (*Zn*, *Cu*, *Fe*, *Al*, *Mn*, *Mg*) sont successivement précipités pendant que l'on remonte le *pH*. On porte alors le tube au bain-marie bouillant pendant 10 minutes. Il faut à ce moment surveiller la teinte de l'indicateur coloré : *il est en effet constant, surtout si la solution est riche en phosphates, que le pH rétrograde à chaud. Il est donc nécessaire de réajuster le pH après quelques instants de séjour au bain-marie.*

Après les 10 minutes de séjour au bain-marie on centrifuge et décante avec soin. La centrifugation peut ne pas être parfaite, aussi pour éviter toute surprise, le liquide surnageant est décanté à l'aide d'un siphon monté sur filtre de Schott doublé d'une rondelle filtrante en cellulose, conformément au schéma ci-dessous :

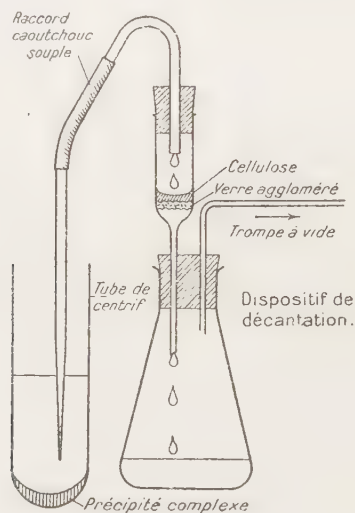


Fig. 5.

IV. Séparation de l'hydroxyquinoléinate magnésien.

Le culot de centrifugation est soigneusement divisé à l'aide d'un agitateur dans 15 à 20 cc. d'alcool-chloroforme (2) alcalin qu'on

(1) La phtaléine du phénol est à rejeter comme indicateur car elle est fortement *adsorbée* par le précipité.

(2) Ce solvant a la composition suivante :

Alcool à 96.....	800 cc.
Chloroforme	200 cc.
Ammoniaque	4 cc.

porte juste à l'ébullition au bain-marie. On refroidit, centrifuge et siphonne le liquide sur le filtre. On répète ce lavage encore à deux reprises.

Les hydroxyquinolénates de *Fe*, *Al*, *Mn*, *Zn*, *Cu* sont ainsi séparés du sel magnésien qui constitue l'intégralité du culot de centrifugation finale.

Celui-ci est d'abord séché sommairement pour en chasser tout le chloroforme qui s'opposerait à une dissolution complète, et mis en solution dans une dizaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique au 1/4 (acide chlorhydrique pur du commerce à 250 cc. pour 1.000 cc.).

On verse directement ce premier liquide chlorhydrique dans la fiole à bromuration (1), puis on rince soigneusement le tube et l'ensemble du siphon et du filtre à l'acide chlorhydrique au 1/4 et l'on réunit les liqueurs dans la fiole à bromer.

V. Dosage de l'hydroxyquinoléine par bromuration.

La solution chlorhydrique versée en *A* dans la fiole à bromuration; on introduit en *B*, à la pipette, 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 20 %. Puis on verse, en *A*, 2 à 3 cc. d'une solution à 40 % de bromure de potassium. Enfin, à la pipette et très exactement, on verse, en *A*, 5 cc. d'une solution titrée de bromate de potassium 0,05 *M*. On rince le bord de l'ajutage supérieur avec un jet rapide de pissette fine et l'on bouche aussitôt. On mélange par agitation circulaire.

Trois minutes sont nécessaires à la bromuration, après quoi, on renverse la fiole. On agite et débouche. La fiole étant placée dans la position 2, sous la burette, on titre l'iode par une solution de thiosulfate de sodium préalablement titrée par rapport au bromate (voir pages 16 et 17).

Le résultat du dosage est donné par l'expression :

$$\text{mgr. de } Mg = \left(5 - 5 \frac{n}{N}\right) 0,912$$

où *n* = nombre de cc. de thiosulfate utilisés.

N = nombre de cc. de thiosulfate correspondant à 5 cc. BrO^3K .

(1) Cf. p. 26.

EXEMPLES DE DOSAGES DE MAGNÉSIUM DANS DES MILIEUX
DE COMPOSITION CONNUE (TECHNIQUE DÉCRITE).

<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Mg</i> dosé
4	0,5	—	—	—	—	6	0,62	0,61
10	—	—	—	—	—	15	0,98	1,00
10	—	—	—	—	—	15	0,98	0,97
3	0,3	0,3	0,05	0,1	0,05	3	1,01	1,03
3	0,3	0,5	0,05	0,1	0,05	5	1,01	1,03
4	0,4	—	—	—	—	6	1,24	1,27
4	0,4	—	—	—	—	6	1,24	1,21
4	0,4	—	—	—	—	6	1,24	1,23
5	0,5	0,5	0,05	0,1	0,05	5	2,02	2,06
9	0,9	0,5	0,05	0,1	0,05	10	2,32	2,31
4	0,2	—	—	—	—	15	2,48	2,48
4	0,3	—	—	—	—	6	2,48	2,49
4	0,3	—	—	—	—	6	2,48	2,49
10	—	—	—	—	—	15	2,98	2,97
10	—	—	—	—	—	—	2,98	3,00
10	—	—	—	—	—	15	2,98	3,00
5	0,3	0,3	0,05	0,1	0,05	12	2,98	3,00
5	0,3	0,3	0,05	0,1	0,05	12	2,98	2,96
10	0,2	0,3	0,05	0,1	0,05	10	3,03	3,09
0	0,6	0,7	—	—	—	0	3,28	3,21
4	0,5	—	—	—	—	12	3,28	3,28
4	0,5	—	—	—	—	12	3,28	3,29
10	—	—	—	—	—	15	3,40	3,40
6	0,3	0,3	0,05	0,1	0,05	8	4,04	4,05

(Tous les chiffres sont exprimés en milligrammes).

TECHNIQUE DE MICRODOSAGE DU MAGNÉSIUM

Les différentes phases de la technique précédente sont respectées s'il s'agit du dosage de quantités de *Mg* comprises entre 0 mgr. 1 et 1 mgr. Les opérations ne présentent pas de difficulté particulière.

1° Il convient d'opérer sur un volume de 10 cc. environ, dans un tube de centrifugeuse en Pyrex de 20 cc. Les doses de réactifs sont réduites proportionnellement à la quantité de magnésium à doser (1 cc. de la solution de 8-hydroxyquinoléine à 2,5 % précipite 2 mgr. de *Mg*).

2° Les opérations de reprise du précipité par le solvant seront effectuées avec chaque fois un volume de 10 cc. de celui-ci.

3° Le dosage final d'hydroxyquinoléine par bromuration sera effectué comme page 27, en utilisant les mêmes volumes de réactifs dont les titres seront cependant ici :

- { Bromate de potassium : $M/200$
- { Thiosulfate de sodium : sensiblement $N/50$

Entre 0 mgr. 1 et 0 mgr. 45 de Mg on utilisera 5 cc. de bromate et le résultat du dosage sera donné par la formule :

$$\text{mgr. de } Mg = \left(5 - 5 \frac{n}{N}\right) 0,0912$$

Entre 0 mgr. 45 et 0 mgr. 90, on utilisera 10 cc. de bromate et le résultat sera donné par la formule :

$$\text{mgr. de } Mg = \left(10 - 10 \frac{n}{N}\right) 0,0912.$$

REMARQUE. — Les deux techniques qui viennent d'être exposées sont, en réalité, identiques. La seconde s'applique à des doses plus restreintes que la première mais elle est entièrement calquée sur celle-ci.

Elles constituent deux variantes d'une même méthode, évitant la séparation préalable des métaux du groupe du fer lorsque ceux-ci sont présents à des doses du même ordre que la dose de magnésium à déterminer, ou légèrement supérieures. Cette méthode ne saurait être appliquée pour des teneurs plus considérables en fer et aluminium par exemple et l'on devrait alors recourir à leur séparation préalable.

On trouvera, au sujet de l'analyse des terres, une technique de dosage inspirée de celle qui vient d'être décrite dans ce chapitre, mais adaptée à des solutions riches en fer et aluminium.

SUBMICRODOSAGE DU MAGNÉSIUM (quelques centièmes de mgr.).

Pour réaliser le dosage de ces très petites, quantités de Mg on peut penser à effectuer la détermination finale (dosage de la 8-hydroxy-quinoléine) par colorimétrie.

J'ai mis à profit dans ce but l'intense coloration vert-noir de la combinaison ferrique de cette substance, propriété déjà mise plus haut à contribution pour le dosage du fer.

Bien que l'étude du fer ne fit pas partie du programme de ce travail, le principe d'une méthode simple de dosage de cet élément s'étant véritablement imposé de lui-même, il fut facile d'en déduire rapidement une technique commode. Cette technique sera donc

décrite parce que la combinaison ferrique de la 8-hydroxyquinoléine est susceptible de conduire à un dosage très simple de tous les métaux qui précipitent avec cette substance.

DOSAGE DU FER AU MOYEN DE LA 8-HYDROXYQUINOLÉINE
(de 0 mgr. 005 à 1 mgr.).

Il a déjà été indiqué plus haut que le composé ferrique de la 8-hydroxyquinoléine est un corps noir à l'état solide, présentant une certaine solubilité dans l'alcool à froid : 10 mgr. pour 100 cc., solubilité qui s'élève très sensiblement à chaud. Sa solubilité dans le chloroforme ou dans la pyridine est encore plus grande. Les solutions diluées en sont fortement colorées et apparaissent vert-noir par transparence.

On a vu plus haut également comment on pouvait séparer le fer du magnésium en reprenant le précipité d'hydroxyquinolénates par l'alcool ou le chloroforme ou par un mélange mixte des deux solvants.

J'ai noté, dès les premières expériences, que de très petites quantités de fer à l'état d'hydroxyquinolénate communiquaient au solvant une teinte appréciable.

En amenant les liquides de lavage successifs à un volume connu et en les examinant au colorimètre de Duboscq, on pouvait effectuer un dosage par comparaison avec une solution préparée à partir d'une masse donnée de fer. Les résultats n'étaient ni meilleurs ni pires que tous ceux que l'on effectue au colorimètre, le tableau ci-dessous reproduit quelques exemples de ces déterminations, représentant la moyenne de plusieurs lectures effectuées en manœuvrant la vis micrométrique dans les deux sens : 1^o égalité des 2 plages par approche dans la région la plus claire ; 2^o égalité réalisée par approche dans la région la plus sombre.

SOLUTION CONTENANT (en mgr.)			
<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Fe dosé (mgr)</i>
—	1,64	0,60	0,63
—	1,64	0,40	0,40
—	3,28	0,60	0,58
12	3,28	0,50	0,49
12	3,28	0,50	0,50
12	3,28	0,70	0,66

Les mesures étaient faites par comparaison avec une solution renfermant 1 mgr. de fer à l'état d'hydroxyquinoléinate dans 100 cc. Le procédé implique que l'opacité soit une fonction linéaire de la concentration, dans les limites de concentrations envisagées. Rien ne prouvait *a priori* qu'il en fût ainsi, cependant les premiers résultats semblent le confirmer.

Ces premiers résultats ayant montré qu'un dosage du fer pouvait être facilement effectué, accessoirement, au cours du dosage du magnésium et cela par simple examen du liquide de lavage des hydroxyquinoléinates, j'ai voulu utiliser le même principe pour le dosage rigoureux du fer.

Or, la précipitation de l'hydroxyquinoléinate ferrique s'effectue à un *pH* voisin de 5, facilement appréciable en présence de rouge de méthyle. La méthode devrait s'appliquer en chimie biologique, c'est dire qu'en dehors du fer les solutions à analyser contiendraient de l'acide phosphorique, des métaux alcalins, du calcium et du magnésium, de l'aluminium et éventuellement les métaux catalytiques *Mn*, *Zn*, *Cu*.

Le calcium et le magnésium ne commencent à précipiter par la 8-hydroxyquinoléine qu'aux environs immédiats de *pH* 7. Au reste le *Ca* peut être séparé par l'oxalate.

À *pH* 5 ne seront donc susceptibles de précipiter que *Fe*, *Al*, *Mn*, *Zn* et *Cu*. Les combinaisons que donnent avec l'hydroxyquinoléine ces cinq métaux sont toutes solubles dans l'alcool ; mais, seule, la combinaison ferrique est intensément colorée. Des essais préliminaires au colorimètre avaient en outre montré que la présence de la combinaison aluminique en quantité correspondant à une teneur en *Al* de l'ordre de celle du fer ne provoquait pas de différence de coloration de la solution alcoolique *sensible à l'œil*.

Et d'ailleurs la précipitation de l'aluminium est loin d'être quantitative à *pH* 5 si l'on ne force pas la concentration en hydroxyquinoléine.

Il était donc légitime d'espérer pouvoir appliquer la méthode au dosage du fer dans les milieux d'origine biologique.

La technique, imposée par les considérations précédentes, fut donc établie de la façon suivante, en vue de l'étude de sa précision.

QUANTITÉS DE FER COMPRISES ENTRE 0 MGR. 05 ET 0 MGR. 5.

La matière première a été au préalable incinérée jusqu'à cendres blanches dans une capsule de porcelaine (1) en s'aidant de quelques gouttes d'acide nitrique. Les cendres ont été reprises par l'acide chlorhydrique pur pour dissoudre l'oxyde de fer et la solution a été amenée à un volume connu avec de l'eau distillée. Une partie aliquote de celle-ci est mesurée et versée dans un tube de centrifugeuse de 25 ou 40 cc. On lui ajoute 3 gouttes d'acide acétique, 3 gouttes de rouge de méthyle (2) et un franc excès d'oxalate de sodium à 2 % destiné à maintenir le fer en solution à pH 5 en présence des phosphates et dont une partie précipite le calcium. On verse alors de la soude diluée jusqu'au début du virage de l'indicateur coloré. On ajoute 2 cc. d'une solution à 2,5 % d'hydroxyquinoléine dans l'acide acétique (3) et l'on remonte le pH à l'aide de soude $\frac{N}{4}$ versée goutte à goutte en agitant jusqu'au virage du rouge de méthyle, l'hydroxyquinoléinate de fer se sépare ; le tube est porté 10 minutes au bain-marie bouillant, puis on centrifuge à chaud et un culot d'hydroxyquinoléinate et d'oxalate de calcium se rassemble ; on décante à l'aide d'un siphon effilé monté sur un filtre en verre doublé de cellulose et lui-même placé sur une petite fiole à vide (cf. la fig. de la p. 26). Le précipité est lavé avec quelques centimètres cubes d'eau, on centrifuge et décante à nouveau. Le précipité est repris à chaud par de l'alcool à 96° alcalinisé que l'on a soin de faire passer dans l'ensemble du siphon et du filtre. L'hydroxyquinoléinate ferrique s'y dissout et la solution obtenue est additionnée d'alcool alcalinisé pour l'amener à un volume connu (50 ou 100 cc.) dans une fiole jaugée. Elle est soumise ensuite à la mesure colorimétrique.

(1) Il convient d'éviter l'emploi d'une capsule de platine, toujours plus ou moins attaqué par les réactifs et qui fournit avec la 8-hydroxyquinoléine une combinaison précipitant dans les mêmes conditions que le fer et présentant le même caractère de solubilité dans l'alcool.

(2) En solution dans la soude $N/4$.

(3) Pour préparer cette solution on met en présence 2 gr. 5 de 8-hydroxyquinoléine et 4 cc. d'acide acétique pour assurer la dissolution totale. On complète rapidement à 100 cc. avec de l'eau distillée.

QUANTITÉS DE FER COMPRISES ENTRE 0 MGR. 005 (5 γ)
ET 0 MGR. 05 (50 γ).

La solution occupant un volume voisin de 2 cc. est introduite dans un tube de centrifugeuse cylindro-conique ordinaire. On ajoute 1 goutte d'acide acétique à 25 %, une goutte de rouge de méthyle et quelques gouttes d'oxalate de sodium à 2 % (en excès sur la quantité nécessaire à précipiter le calcium). On verse à la pipette fine de la soude diluée jusqu'au début de virage, on ajoute 0 cc. 2 de la solution d'hydroxyquinoléine et l'on réajuste le *pH*. On continue comme ci-dessus.

La dimension de l'appareillage décrit plus haut est toutefois réduite. Le dispositif suivant est assez pratique : le filtre est composé d'un tube de verre étranglé à quelque distance de son extrémité ; l'étranglement sert de siège à une petite rondelle filtrante de cellulose découpée aux ciseaux fins. Un tube de caoutchouc raccorde le filtre à un petit siphon effilé et l'ensemble, monté de façon convenable sur une fiole conique, permet la décantation et la filtration par le vide restreint de petites quantités de liquides.

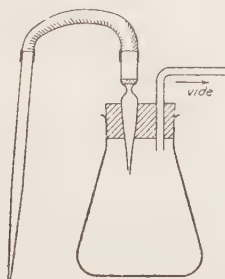


Fig. 6.

Comme dans le premier cas, le précipité est redissout à chaud dans l'alcool et la solution est amenée avec soin au volume de 10 cc., après refroidissement, dans une fiole jaugée à col étroit.

MESURE COLORIMÉTRIQUE.

L'emploi de la cellule photoélectrique pour les mesures d'opacité des solutions alcooliques finales apparut comme devant permettre une plus grande précision que la comparaison visuelle. D'autant que

ces solutions, colorées en vert-noir, absorbent la lumière dans la région bleue du spectre, région dans laquelle les cellules photoélectriques présentent une grande sensibilité. Les premières mesures ont été faites à l'aide d'un appareil construit, avec les moyens du laboratoire, de la façon suivante.

Dans un coffret en bois, peint en noir intérieurement, se trouvent, en *A* une ampoule électrique opale ; en *B* une cellule photoélectrique à couche d'arrêt et à grand débit ; en *C*, une cloison en zinc pourvue d'une fenêtre rectangulaire. Enfin, en *D*, une cuve en verre parallélépipédique, destinée à recevoir le liquide à examiner, de dimensions intérieures exactement égales à celles de la fenêtre *C*. Cette cuve coulisse sur une glissière et peut être placée tout contre la fenêtre *C*.

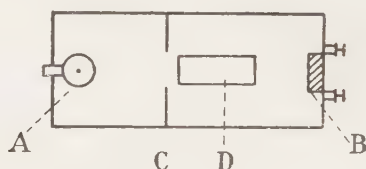


Fig. 7.

Les bornes de la cellule sont reliées à celles d'un milliampèremètre.

La cuve en verre est de grandes dimensions et contient 50 cc. Les indications du milliampèremètre dépendent de la quantité de lumière reçue par la cellule, et, toutes choses égales d'ailleurs, de l'opacité de la solution (1) placée dans la cuve. En remplissant successivement cette cuve avec des solutions alcooliques renfermant de 0 jusqu'à 1 mgr. de fer dans 100 cc., on a pu construire une courbe de correspondance entre les indications du galvanomètre et la teneur en fer des solutions (voir figure). Pour effectuer un dosage à l'aide de ce dispositif il suffit de repérer l'indication du galvanomètre et de se reporter à la courbe.

On remarque cependant que la seule portion linéaire et par conséquent pratiquement utilisable de celle-ci est située entre 0 et

(1) L'indice de réfraction de celle-ci par rapport au verre variant très peu on peut admettre que la cellule reçoit dans tous les cas la même quantité de rayons.

400/10⁻³ mgr. Dans cette région, à une différence de 1 div. du milliampèremètre correspond une différence de 8/1000 mgr. dans 100 cc.

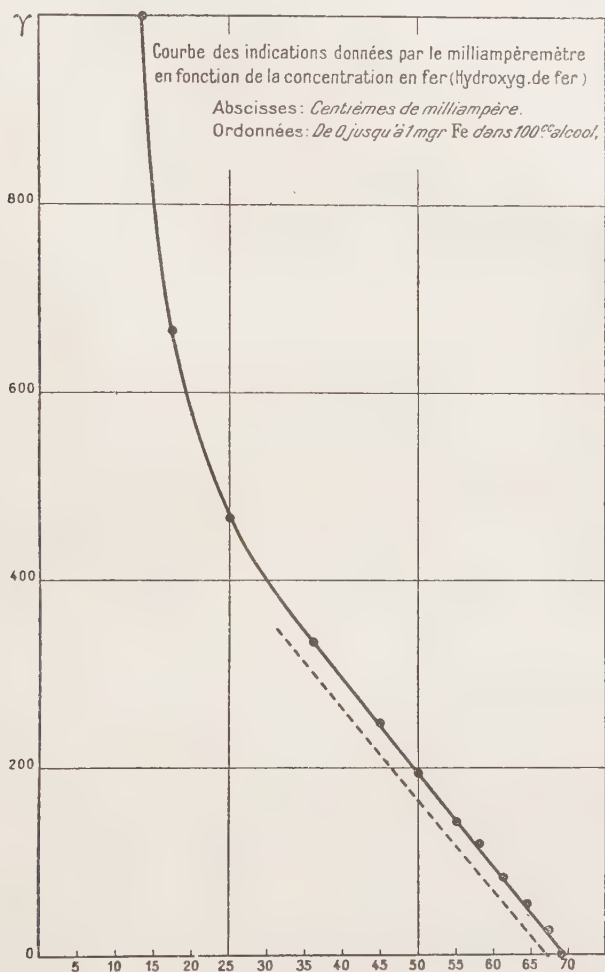


Fig. 8.

Cependant l'expérience montra :

1° Comme on devait s'y attendre, l'intensité d'éclairement de la lampe A n'est pas constante. Alimentée par le secteur elle est en effet sujette à toutes ses fluctuations périodiques ou accidentelles.

Or, il est clair que les mesures doivent être faites dans des conditions d'éclairement toujours égales. On put pourtant constater, lors-

que ces conditions étaient impossibles à rétablir, qu'une translation parallèle de la partie linéaire de la courbe, situant celle-ci dans une position telle qu'elle coupe l'axe des X au point correspondant à la nouvelle indication de zéro du milliampèremètre (cuve remplie d'alcool pur), permettait dans tous les cas une détermination correcte. (A condition naturellement, que le courant secteur reste constant dans l'intervalle des deux mesures : détermination de l'indication de zéro, et détermination de l'indication lue lors du dosage.)

Malgré tous ses défauts, il fut possible, avec ce dispositif, de comparer la méthode de dosage du fer à la 8-hydroxyquinoléine avec les méthodes classiques au sulfocyanure et au ferrocyanure.

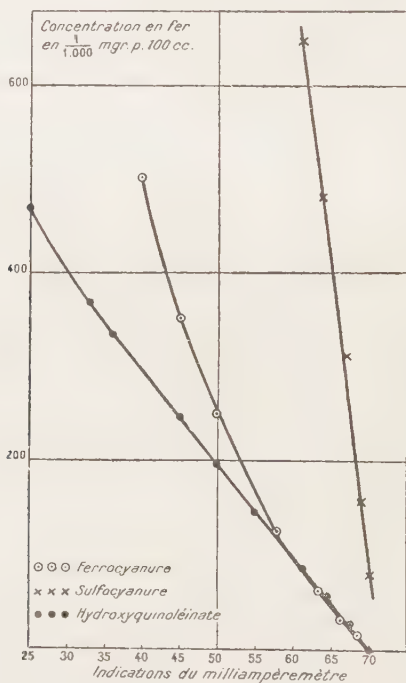


Fig. 9.

On verra sur le graphique ci-dessus où sont réunies les courbes de correspondance entre les indications lues sur le milliampèremètre et les concentrations en fer (exprimées en 1/1000 mgr. pour 100 cc.),

a) Que les courbes relatives à l'hydroxyquinoléinate et au sulfocyanure présentent une assez grande portion linéaire, tandis que

celle du ferrocyanure n'en présente pas, du moins pour les concentrations envisagées.

b) Que la courbe — d'ailleurs rectiligne — relative au sulfocyanure est très peu inclinée sur l'axe des X et ceci est dû au défaut de sensibilité de la cellule dans la région rouge du spectre.

c) Que c'est de l'usage de la 8-hydroxyquinoléine que l'on obtiendra la plus grande précision car la courbe correspondante est la plus inclinée sur l'axe des X . Autrement dit, à une variation donnée de la concentration correspond la plus grande variation du milliampermètre.

2° En raison du débit relativement considérable imposé à la cellule celle-ci vieillit rapidement.

L'appareil étant hors d'usage un dispositif perfectionné, à la fois plus fidèle et plus sensible, fut utilisé (1).

Cet appareil, en vertu d'un montage différentiel comprenant deux cellules au potassium, montées en opposition, est à l'abri des variations d'intensité de la source lumineuse. D'autre part, il substitue à une lecture d'intensité de courant une lecture effectuée sur un diaphragme grâce auquel on rétablit l'égalité d'éclairement des deux cellules placées derrière deux cuves contenant les deux solutions à comparer. L'égalité d'éclairement se traduit, au moins de façon schématique, par l'égalité de débit des deux cellules. Celles-ci débitant en sens contraire dans un circuit d'amplification, la seule manœuvre consiste à ramener au zéro le milliampermètre indiquant l'intensité du courant amplifié, par la simple ouverture du diaphragme du côté de la solution la plus opaque. Ce diaphragme est constitué par une réglette métallique, dont les déplacements sont lisibles grâce à une graduation en millimètres.

La détermination du fer par l'hydroxyquinoléine au moyen de cet appareil, exige les opérations suivantes : On place dans l'une des cuves de l'alcool alcalinisé et on remplit successivement l'autre cuve avec des solutions variées d'hydroxyquinoléinate de fer préparées à l'aide de quantités connues de fer en suivant la technique indiquée plus haut. On construit la courbe de correspondance entre les indications lues sur la réglette et les teneurs en fer des solu-

(1) Il s'agit du photolorimètre de la Société Prolabo.

tions alcooliques d'hydroxyquinoléinate. Cette courbe est sensiblement linéaire.

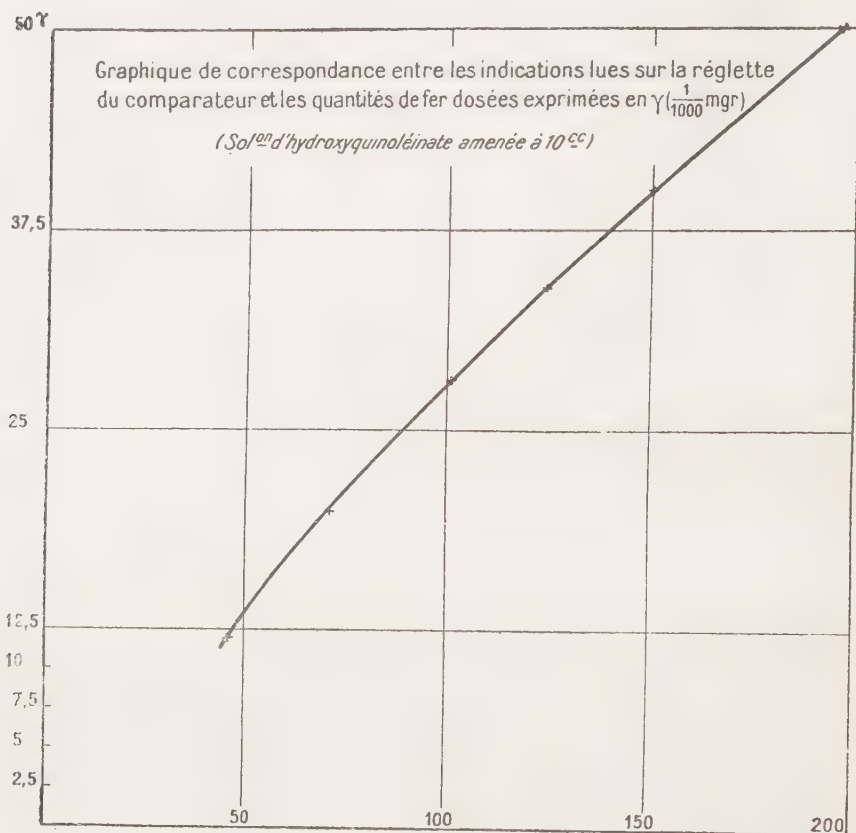


Fig. 10.

La courbe obtenue de cette façon pour des quantités de fer comprises entre 5 γ et 50 γ dont les hydroxyquinoléinates sont dissouts dans un volume de 10 cc. d'alcool se superpose de façon presque parfaite à la courbe obtenue avec des teneurs comprises entre 50 et 500 γ pour 100 cc. de solvant.

Le graphique obtenu permet de passer immédiatement de la position convenable de la règle à la masse correspondante de fer.

Il va de soi que l'on peut doser des quantités plus considérables, soit par dilution de la solution alcoolique en multipliant ensuite le chiffre trouvé par le facteur convenable ; soit en remplaçant le solvant pur placé dans l'une des cuves par une solution de titre connu en hydroxyquinoléinate ferrique, après avoir effectué un nouvel éta-

lonnage de l'appareil. Le degré d'approximation de la méthode est, avec cet appareil, 1/100 mgr. pour le microdosage, 1/1000 mgr. pour le submicrodosage ; le plus souvent l'erreur commise est inférieure à ces chiffres (elle oscille entre 2 et 7 γ pour le microdosage et entre 0,2 et ,07 γ pour le submicrodosage).

EXEMPLES DE DOSAGES DE FER ENTRE 0 MGR. 120 ET 0 MGR. 500.

Quantité dosée en mgr.	Position de la réglette diaphragme	Point correspondant sur la courbe d'étalonnage	Ecart max. entre 2 lectures	Diff. max. entre 2 dosages en mgr.	Ecart max. par rap. à la courbe d'étalonnage en mgr.
0,12	{ 46 46	46	0	0	0
0,125	{ 47 48 47	47,5	1	0,0025	0,0012
0,250	{ 90 89 89,5 88,5 87 89 88	89	3	0,0075	0,0050
0,350	{ 132 133	133	1	0,0025	0,0025
0,375	{ 142 145	144	2	0,0050	0,0050
0,500	{ 196 198 198 197 195	197	3	0,0075	0,0050

Les dosages de fer correspondant à la moyenne des lectures faites dans le tableau précédent s'établissent comme suit :

QUANTITÉS DE FER.

Introduites	Dosées	Introduites	Dosées
Mgr.			
0,120	0,120	0,350	0,348
0,125	0,123	0,375	0,374
0,250	0,249	0,500	0,499

Les chiffres cités ici se rapportent à l'analyse de solutions ne contenant que le fer comme métal précipitant avec la 8-hydroxyquino-
léine.

Je me suis préoccupé de rechercher le degré d'approximation de la méthode lorsque les solutions renferment, en outre *Mn*, *Al*, *Cu* et *Zn*, tous métaux précipitant en totalité ou en partie en même temps que le fer et donnant des sels solubles dans l'alcool.

Or, il se trouve que si l'on constitue des milieux artificiels renfermant tous ces métaux dans des proportions reproduisant la composition de certains produits biologiques, l'erreur commise sur la détermination du fer est très petite.

Cette circonstance très favorable, puisqu'elle permet d'appliquer la méthode, *sans séparation préalable*, aux produits de minéralisation des substances organiques, doit être attribuée à trois causes :

1° La précipitation des hydroxyquinoléinates envisagés est très imparfaite, à *pH* 5, pour *Mn* et *Al*.

2° Les hydroxyquinoléinates (*Mn*, *Al*, *Cu*, *Zn*) sont doués d'une très faible coloration.

3° Les solutions qu'ils donnent avec l'alcool sont à peine teintées de jaune et sont d'une transparence presque parfaite pour la *lumière bleue* (1).

C'est ainsi que, dissous dans 100 cc. d'alcool, le sel d'*Al* correspondant à 0 mgr. 5 d'*Al*, donne à la mesure photocolorimétrique une déviation de la réglette équivalente à 0 mgr. 062 de fer.

De même, le sel de *Cu* correspondant à 0 mgr. 5 *Cu*, donne une déviation équivalente à 0 mgr. 037 de fer.

On s'explique dès lors pourquoi les dosages effectués dans des solutions complexes sont très satisfaisants. Dans le domaine de la chimie appliquée à la biologie, les métaux catalytiques peuvent ne pas être séparés tant que leur masse présente ne dépasse pas celle du fer à doser.

Dans la majorité des cas, le fer se trouve, parmi ces métaux, le plus abondant, et sa détermination est susceptible d'une précision suffisante.

EXEMPLES.

<i>Fe</i>	<i>Composition de la solution analysée (mgr.)</i>					<i>Résultat du dosage</i>
	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i> dosé (mgr.)	
0,500	0,500	0	pptation sans grand excès de 8-hydroxyq.			0,500
0,250	0	0,250	0	0		0,252
(2) 0,250	0	0,100	0,220	0		0,270
(3) 0,350	0	0,140	0,100	0,035		0,360

(1) Toutes les mesures sont faites en effet en lumière bleue, région du spectre fortement absorbée par l'hydroxyquinoléinate ferrique.

(2) Composition de la farine de blé.

(3) Composition minérale du blé entier d'après les chiffres de JAVILLIER et GUÉRITHAULT (C. R. Ac. agr., janvier 1927) et de J. S. Mc HARGUE (*J. Am. Soc. Agr.*, 1925, 17, 368).

Le tableau ci-dessous rassemble quelques chiffres résumant des dosages de fer effectués dans diverses substances au moyen de la technique précédemment décrite :

Substances analysées		Fe	
Poireau Feuilles (1)	36 mgr. p. 100 gr.	subst. sèche	
— — (2)	36 —	—	
— — (3)	42 —	—	
Epinard —	45 —	—	
Chou du Japon	66 —	—	
Haricots (feuilles)	79 —	—	
Betterave rouge	16 —	—	
Orge (grains)	20 —	fraîche	
Bœuf (muscle)	10 —	—	

DOSAGE DE LA 8-HYDROXYQUINOLÉINE AU MOYEN DU FER.

La mesure d'opacité d'une solution alcoolique d'hydroxyquinoléinate de fer, appliquée ci-dessus à la détermination du fer, peut aussi être utilisée à la détermination de la 8-hydroxyquinoléine.

Celle-ci, en effet, précipite intégralement, à pH voisin de 5, en présence d'un excès de sel ferrique. La méthode de dosage se déduit immédiatement de la précédente : la solution acide de 8-hydroxyquinoléine, placée dans un tube de centrifugeuse, est additionnée d'un peu d'oxalate de sodium (1) et amenée à pH 5 avec de la soude diluée (indicateur : rouge de méthyle en solution sodique). On ajoute un léger excès de sel ferrique en solution et l'on réajuste le pH à la valeur de 5 si besoin en est.

L'hydroxyquinoléinate ferrique se sépare, on porte le tube au bain-marie et continue comme ci-dessus (p. 32 et seq.).

Ce procédé a été utilisé pour le dosage final de la 8-hydroxyquinoléine provenant de la précipitation au moyen de cette substance de très petites quantités de magnésium (quelques centièmes de milligramme).

On procède de la façon suivante :

(1) Destiné à éviter la formation locale d'hydrate ferrique au cours de l'addition de soude en vue d'amener la réaction à pH 5. Cette précaution est essentielle.

DOSAGE DE QUELQUES CENTIÈMES DE MILLIGRAMME DE MAGNÉSIUM.

La précipitation du magnésium, sous forme d'hydroxyquinoléinate, est réalisée suivant la technique de la page 25. Cependant, la quantité à doser étant beaucoup plus faible, il convient d'opérer sur un volume de solution plus restreint. On utilise donc un tube de centrifugeuse cylindro-conique ordinaire et on y verse la solution où la concentration en *Mg* doit être au moins de 10^{-5} . Les opérations seront commodément réalisées sur un volume de 2 cc., et, pour répondre à la condition précédente, renfermant au moins 0 mgr. 02 de *Mg*.

La quantité de 8-hydroxyquinoléine à utiliser est de 0 cc. 2 de la solution acétique à 2,5 %.

La décantation des liqueurs est effectuée à l'aide du dispositif décrit à propos du dosage du fer.

Le lavage à l'alcool-chloroforme du précipité ne souffre aucune difficulté.

Le culot de centrifugation est soigneusement desséché afin d'en éliminer tout l'alcool, puis dissout dans le minimum indispensable d'acide acétique (quelques gouttes), au besoin en faisant tiédir.

On ajoute quelques gouttes d'oxalate de sodium à 2 % et l'on amène le milieu à *pH* 5 avec de la soude ; on ajoute un léger excès de chlorure ferrique (il faut environ 1,6 de *Fe* pour 1 de *Mg*). On utilisera donc une solution de chlorure ferrique à 0 mgr. 1 *Fe* par centimètre cube, dont on versera quelques dixièmes de centimètre cube. On réajuste le *pH*, porte 10 m. au bain-marie bouillant et continue comme pour le dosage du fer (cf. p. 30 et seq.).

La masse de fer dosée multipliée par le facteur : 0,655 donne la masse de *Mg* dosé.

EXEMPLES DE DOSAGES DE MAGNÉSIUM.

<i>Mg</i> précipité dans 2 cc. de solution	<i>Mg</i> dosé
0 mgr. 0202	0,0191
0 mgr. 0303	0,0317
0 mgr. 0340	0,0334
0 mgr. 0151	0,0082

Le dernier résultat est entaché d'une grosse erreur en raison de la dilution trop grande du *Mg* dans la liqueur où il a été précipité (concentration de $7,5 \cdot 10^{-6}$).

Cette méthode de dosage de la 8-hydroxyquinoléine est susceptible d'être utilisée, non seulement pour le dosage du magnésium, mais encore pour celui de tous les métaux précipitant par la 8-hydroxyquinoléine à un *pH* supérieur à 5 (condition nécessaire pour que toute la 8-hydroxyquinoléine passe à *pH* 5 à l'état de combinaison ferrique).

Elle permet de faire bénéficier ces dosages de la finesse remarquable du dosage du fer.

TRAVAUX CITÉS

1. JAVILLIER (M.) et DjéLATIDES (D.). — Sur une méthode de microdosage du magnésium. — *Ann. des Falsifications*, 1931, 24, 133.
2. HAHN (F.) und WIEWEG (K.). — 8-Oxychinolin als analytisches Reagens. Bestimmung von Magnesium, Zn, Al. Trennung des Al oder Zn von den Erdalkalien, Mg und Alkalien, des Magnesiums von den Alkalien. *Zeitsch. Anal. Chem.*, 1927, 71, 122.
3. SKRAUP. — Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. *Monatsch.*, 1882, 3, 540.
4. VIS (G. N.). — Ueber das Ortho-oxäthyl-ana-Acetylamidochinolin (Analgen). *J. Pr. Chem.*, 1892 (II), 45, 530.
5. FOX (J. J.). — The salts of 8-hydroxyquinoline. *Chem. Soc.*, 1910, 97, 1119.
6. HAHN (F.). — Fortschritte in der analytischen Chemie der Leichtmetalle. *Ztsch. f. ang. Chem.*, 1926, 39, 1198.
7. BERG (R.). — Wertbestimmung von Chinosol. Präparaten massanalytische Bestimmung des O-oxychinolins. *Pharm. Ztsch.*, 1926, 71, 1542.
8. BARGELLINI (G.) i BELLUCCI (I.). — Complessi metallici interni delle Ossi-chinoline. *Gazz. Chim Ital.*, 1923, 53, 605.
9. HAHN (F.) und HARTLEB (E.). — Massanalytische Bestimmung von Mg, Zn, Al, Cu. *Ztschr. für Anal. Chem.*, 1927, 71, 225-235.
10. SREBINGER (R.) und REIF (W.). — Dosage microchimique du Mg par la 8-hydroxyquinoléine et séparation du calcium (Trad.). *Mikrochem. Pregl. Festchr.*, 1929, 319.
11. HOUGH (W. A.) and FICKLEN (M.). — Determination of Mg with 8-hydroxyquinoline gravimetrically, volumetrically and colorimetrically *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4752.
12. BOMSKOV (C.). — Methodik zur iodometrischen Mikromagnesiumbestimmung in organischen Flüssigkeiten. *Ztschr. f. Physiol. Chem.*, 1931, 202, 32.
13. GREENBERG and MACKEY. — The determination of Mg in blood with 8-hydroxyquinoline. *J. Biol. Chem.*, 1932, 96, 419.
14. KOLTHOFF (I. M.). — Anwendung des O-oxychinolins (oxins) zur quantitativen Metallsbestimmung. *Die Massanalyse*, Berlin, 1927, 2, 456.
15. GLOMAUD (G.). — Microdosage du magnésium par l'O-oxyquinoléine. *J. Pharm. et Chim.*, 1934, 19, 14.
16. — Le liquide duodénal. Détermination des éléments minéraux. Dosage du Mg. par l'O-oxyquinoléine. Thèse. Doct. Pharm., Paris, 1933.
17. YOSHIMATSU-SCHUN-ICHI. — A new rapid method for the determination of magnesium with one cc. of blood, without preliminary elimination of calcium. *The Tokoku Journ. of Exp. Medecine*, 1929, 1, 14.

18. EICHOLTZ (F.) und BERG (R.). — Magnesiumbestimmung im Blut. *Biochem. Zeitschr.*, 1930, 225, 352.
 19. FLECK (H. R.) and WARD (A. M.). — The determination of metals by means of 8-hydroxyquinoline. The effect of pH on the precipitation of Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Mo from acetate solutions. *The Analyst*, 1933, 58, 388.
 20. FLECK (H. R.), GREENANE (P. J.) and WARD (A. M.). — *The Analyst*, 1934, 59, 325.
 21. HUGHES (E. E.) and ACREE (S. F.). — Volumetric estimation of 5 bromo 2 furoic acid with standard bromate. *Ind. and. Eng. Chem. (Anal. Edit.)*, 1934, 6, 292.
-

TRAVAUX CONSULTÉS

1. ALTEN (F.), WEILAND (H.), KURMIES (B.). — Détermination colorimétrique de Mg (Trad.). *Ang. Chem.*, 1933, 46, 697.
2. ALTEN (F.), WEILAND (W.), HILLE (E.). — Détermination colorimétrique du fer avec l'acide sulfosalicylique (Trad.). *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1933, 215, 81.
3. ARNOUX. — Méthode de dosage du Mg en présence de Fe par la méthode à l'oxyquinoléine. *C. R. Soc. biol.*, 1934, 116, 436.
4. ATANASIU et VECULESCU. — Dosage potentiométrique de l'O-oxyquinoléine par bromuration. *Z. den Chem.*, 1934, 97, 102-106.
5. BERG (R.). — Die metallkomplexbildende Eigenschaft des O-oxychinolins und ihre analytische Verwendung. *J. f. Prakt. Chem.*, 1927, 115, 178.
6. BRIGGS. — A colorimetric method for the determination of small amounts of Mg. *Journ. of Biol., Chem.*, 1922, 52, 349.
7. CALVET (J.). — Séparation et détermination du cuivre en présence d'Al par la 8-hydroxyquinoléine. Application aux alliages d'Al. *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 195, 148.
8. DENIS. — The determination of Mg in blood, plasma and serum. *Journ. of Biol. Chem.*, 1922, 52, 411.
9. DICK (J.) et RUDNER (A.). — Détermination gravimétrique du Mg sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien (Trad.). *Z. Anal. Chem.*, 1934, 96, 245.
10. DUFHLO. — Dosage du magnésium dans le sang. *Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1931, 69, 89.
11. FEIGL. — Sur la recherche du Mg au moyen de la diphénylcarbazine. Application aux roches. *Zeitsch. Anal. Chem.*, 1927, 72, 113.
12. FRESSENIUS (W.). — Utilisation analytique des dérivés de l'hydroxyquinoléine (Trad.). *Z. Anal. Chem.*, 1934, 96, 433.
13. GUTZEIT (G.), MONNIER (R.), BACHOUKOVA-BRUN (R.). — Un réactif du Mg : 5 p. acétamidophénylazo 8-hydroxyquinoléine. *C. R. Soc. phys. hist. nat. Genève*, 1933, 50, 203, in *Arch. Sc. phys. Nat.*
14. HAMMETT and ADAMS. — Dosage du Mg sanguin. *J. of Biol. Chem.*, 1922, 52, 211.

15. HEEZKO (Th.). — Précipitation de l'Al à l'aide de la 8-hydroxyquinoléine en présence de Fe, Co, Ni, Cu et Mo (Trad.). *Chem. Ztg.*, 1934, 58, 1032-1033. *Extr. Chem. Abstr.*, 1935, 29, 1736.
16. IRVING (Stone). — Papiers réactifs pour la recherche du magnésium. *Science*, 1935, 72, 321.
17. KOLTHOFF (I. M.). — Quelques réactions colorées du Mg. *The Analyst*, 1930, vol. 55, n° 657, p. 769-770. Examiné in *Annales Agron. Docum.*, 1931, n° 2, p. 252.
18. KOMAR (N. V.) and KIRILLOVA (R. E.). — Titrimetric determination of Mg with o-hydroxyquinoline in the brine from salt lakes. *J. Applied. Chem.* (U. S. S. R.), 1933, 6, 358.
19. NEHRING (K.). — Sur le dosage de Mg au moyen de l'ortho-oxyquinoléine (Trad.). *Zeits. f. Pflanz. A*, 1931, 21, 5, 300-305.
20. OTERO (E.) and MONTEQUI (R.). — Determination of Tu by 8-hydroxyq. *Anales Soc. esp. fis. quim.*, 1935, 33, 132, 9 ; *Extr. Chem. Abstr.*, 1935, 29, 3937.
21. QUARTAROLI (A.). — Dosage microchimique du magnésium. *Ann. Chim. Applic.*, 1934, 24, 383-390.
22. SUE (P.) et WETROFF (G.). — Combinaisons de l'orthoxyquinoléine avec les métaux alcalins et le zirconium. *B. Soc. Chim.*, 1935, n° 6, 1002.
23. TALER (V. A.). — Emploi de la 8-hydroxyquinoléine dans l'analyse des alliages légers. *Zavodsk. Lab.*, 1933, 2, 10-12 d'après *Chem. Abstr.*, 1935, 29, 70.
24. TANANAEFF (N. A.). — Recherche du Mg au moyen de réactions colorées à la touche. *Z. Anal. Chem.*, 1932, 88, 93-94 ; *Ann. Chim. Anal.*, 1933, 15, 29.
25. VELLUZ (L.). — Technique de microdosage du magnésium dans le sérum sanguin. *C. R. Soc. biol.*, 1934, 115, 253.
26. VUCETICH (D. C.). — 8-hydroxyquinoline for the determination of Mg *Rev. facultad cienc. quim. La Plata*, 1934, 9, 81-91. (Revue avec 84 références).
27. WINKLER (L. W.). — Semimicrodétermination rapide pour la gravimétrie de Mg sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien ou d'arséniate ammoniaco-magnésien (Trad.). *Z. Anal. Chem.*, 1934, 96, 241.
28. ZAHRADNICEK (Jan). — Précipitation des ions Mg par la tropéoline O, application au dosage colorimétrique de Mg (Trad.). *Biochem. Zeitsch.*, 1927, 61, 191.
29. ZHUKOVSKAYA (S. S.). — Analyse systématique des argiles et de la chaux à l'aide de la 8-hydroxyquinoléine. *Zavodskaya Lab.*, 1934, 3, 102-109.



CHAPITRE II

MAGNÉSIUM ET CROISSANCE DU RAT

La nécessité du magnésium dans l'alimentation des animaux est une notion relativement récente.

La présence générale de cet élément dans les cendres fixes des animaux, de leurs humeurs et de leurs produits d'excrétion pouvait, à première vue, être considérée comme accidentelle et s'expliquer par le fait que les aliments naturels apportant aux organismes un contingent appréciable de ce métal, celui-ci s'y trouvât retenu sans toutefois participer aux fonctions physiologiques. Ainsi paraissent se fixer dans l'organisme certains métaux comme le plomb, le bismuth, l'arsenic, l'or, etc...

Cependant il était caractéristique que les organes présentassent, comme les humeurs, des teneurs relativement constantes en magnésium, ce seul fait semblant indiquer qu'on avait à faire à un constituant normal de l'être vivant.

Les célèbres recherches de RAULIN, complétées et étendues par une série de travaux, ceux de JAVILLIER, de CANALS, entre autres, montrèrent que le magnésium est indispensable à la vie des plantes.

Mais le magnésium est-il aussi nécessaire au règne animal ? Il semble qu'il fut au moins implicitement considéré comme tel jusqu'à ces dernières années ; et bien que l'on ne pût, en toute logique, en avancer de preuve certaine, l'esprit ne pouvait pourtant manquer d'être impressionné au spectacle d'un élément universellement répandu dans les organes et les humeurs.

Cependant, pour acquérir la certitude de sa nécessité, il fallait recourir à la méthode synthétique, soumettre des animaux à des régimes artificiels privés de magnésium, comparer ces animaux à des témoins recevant le même régime et une dose de sels magnésiens voisine de celle qui est normalement ingérée avec le régime banal.

Recherches antérieures.

I. — Les travaux de LOEB [1] sur la mouche de bananier semblaient déjà montrer que cet organisme ne peut se passer de magnésium.

II. — OSBORNE et MENDEL [2] en 1918, au cours d'un travail consacré à l'étude de la nutrition avec des régimes déficients en éléments métalliques (*K*, *Mg*, *Ca*, *Na*, *Cl*) constatent les faits suivants : deux rats nourris avec un régime titrant 12 mgr. de *Mg* pour 100 gr. représentant seulement les impuretés des constituants organiques, accusent une « bonne croissance ». Ils n'insistent donc pas sur ce problème et estiment qu'en ce qui concerne le *Mg*, ils ne peuvent trancher la question de la nécessité et du besoin minimum parce que la teneur en *Mg* de leur régime est encore trop forte.

Si l'on examine les courbes publiées par ces auteurs on remarque :

1° Qu'il est impossible d'avoir aucune indication sur la croissance au début de l'expérience. Les courbes sont tracées à une échelle très faible, et sont constituées de segments de droites joignant les poids correspondant à des périodes de 50, 60, 80 jours. Il est regrettable qu'on ne puisse ainsi rien connaître des 20 ou 40 premiers jours par exemple (1).

2° Que la « bonne croissance », signalée par les auteurs, ne semble correspondre à la réalité que, respectivement, pendant 260 et 300 jours. En effet, les animaux amorcent alors une chute de poids, passée sous silence par les auteurs, mais d'autant plus caractéristique et intéressante qu'elle se transforme à nouveau en croissance rapide, aussitôt que les animaux sont soumis au régime titrant 80 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

(L'un des animaux, après une chute de 100 jours correspondant à 50 gr., regagne sa perte en une dizaine de jours avec le régime normal (80 mgr. de *Mg* pour 100 gr.).

III. — On regrette aussi de n'avoir de l'intéressante expérience de J. LEROY [3] qu'une relation un peu trop brève.

(1) Nous verrons plus loin que c'est au cours de la 1^{re} période de 20 jours que l'effet d'une restriction de la ration magnésienne se fait le plus sentir sur la croissance (animaux mis en expérience au poids d'une cinquantaine de grammes).

Ce chercheur réussit à réaliser un régime artificiel ne contenant que 1 mgr. pour 100 gr. de *Mg*. Administré à quelques souris de la même portée, ce régime provoque l'arrêt de croissance en dix jours, puis une chute de poids régulière entraînant la mort en 24 à 35 jours. Le même régime, titrant 23 mgr. de *Mg* pour 100 gr., permet la croissance normale.

La preuve est ainsi faite de l'utilité de *Mg*.

J. LEROY conclut : « Il semble bien démontré que le *Mg* joue un rôle très important et qu'il est absolument nécessaire à la croissance et au maintien de poids de la Souris blanche. »

IV. — Le travail de Grace MEDES [4] comprend une étude expérimentale du métabolisme du *Mg* dans le but de fixer les rapports normaux du *Mg* au *Ca* et au *P* chez le Rat blanc et de savoir dans quelle mesure on peut faire varier ces rapports en variant leur pourcentage dans le régime.

C'est donc ici un problème tout différent. Cependant Grace MEDES a eu l'occasion d'utiliser des régimes à teneurs variées en *Mg*, de 6 à 45 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

Bien qu'il soit difficile de trouver, parmi les 16 régimes de cet auteur, des teneurs comparables en *P* et *Ca* lorsque le *Mg* varie, il est, malgré tout, possible d'effectuer certaines comparaisons.

J'ai calculé les gains de poids moyens, en 20 jours, des rats soumis par l'auteur à ces régimes. Leur nombre (deux animaux par groupe) est malheureusement trop restreint pour que les chiffres aient une valeur bien démonstrative. Comment s'expliquer autrement des différences de croissance telles que celles-ci, obtenues avec des régimes presque identiques :

Numéro du régime	<i>P</i> mgr. p. 100 gr.	<i>Ca</i> mgr. p. 100 gr.	<i>Mg</i> mgr. p. 100 gr.	Gains de poids moyens en 20 jours (gr.)	
				♂	♀
XI	250	400	6	+ 49	+ 23
XIV	235	410	7	— 3	— 7
I	252	390	25	+ 58	+ 47
X	250	390	41	+ 27	+ 33

Comment admettre, entre les régimes XI et XIV, particulièrement, de telles différences d'effet. Les valeurs absolues des quantités de phosphore, calcium et magnésium sont à peu près identiques, ainsi que les rapports :

$$\frac{P}{Ca} : 0,63 \text{ et } 0,61 ; \frac{Ca}{Mg} : 66,7 \text{ et } 58,6 ; \frac{P}{Mg} : 44,7 \text{ et } 33,6$$

Faudrait-il attribuer tant d'importance à des variations aussi restreintes des rapports ? La chose est peu probable.

On trouvera cependant rassemblés ci-dessous dans un tableau un certain nombre de chiffres groupant quelques résultats de Grace MEDES. Il est assez difficile d'en dégager des notions très précises. Ce qui frappe le plus, dans cet ensemble, c'est l'influence considérable exercée par la valeur des rapports P/Ca ; Ca/Mg ; P/Mg ; sur la croissance des animaux (toute réserve devant être maintenue au sujet de la valeur des chiffres de croissance).

Il est malheureusement difficile de tirer aucun enseignement concernant la croissance, de la teneur absolue en Mg des différents régimes, car les teneurs en P et Ca varient aussi. Cependant considérons le tableau suivant où figurent les chiffres relatifs à quelques régimes dont P et Ca se trouvaient dans des rapports voisins : 0,6 et 0,7 (le rapport 0,65 correspondant à l'optimum général : régime I) :

No du régime	RAPPORTS P/Ca VOISINS						CROISSANCE MOYENNE (gr.)		
	$\frac{P}{\text{mgr.}}$	$\frac{Ca}{\text{mgr.}}$	$\frac{Mg}{\text{mgr}}$	$\frac{P}{Ca}$	$\frac{Ca}{Mg}$	$\frac{P}{Mg}$	♂	♀	+
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XI	250	400	6	0,63	66,7	44,7	+49	+23	+36
XIV	235	410	7	0,61	58,6	33,6	— 3	— 7	— 5
II	150	205	16	0,73	12,8	9,4	+43	+27	+35,5
XV	288	402	17	0,71	24	17	+42	+33	+37,5
I	252	390	25	0,65	15,6	10,1	+58	+47	+52,5
X	250	390	41	0,64	9,7	6,1	+27	+33	+30

Dans ce tableau, les régimes presque identiques par ailleurs et renfermant 6 et 7 mgr. Mg pour 100 gr., (XI et XIV), fournissent un gain de poids moyen (♂ et ♀) de 36 gr. et — 5 gr. (moyenne 15,5). Les régimes renfermant 17 et 16 mgr. de Mg fournissent un gain d'environ 36 gr. ; le régime à 25 mgr. : 52 gr. 5, enfin le régime à 41 mgr. : 30 gr.

Avec un peu de patience il a donc été possible de mettre en évidence des chiffres semblant établir que le régime est, toutes choses autant que possible comparables, d'autant plus efficace vis-à-vis de la croissance qu'il renferme plus de Mg (au moins jusqu'à 25 mgr.) ; ceci pour des teneurs voisines de 250 mgr. pour le P , et 400 mgr. pour le Ca , le rapport $\frac{P}{Ca}$ restant voisin de 0,65.

Il faut surtout retenir de ce travail l'extrême sensibilité de la croissance à des variations de rapports. (P/Ca , Ca/Mg P/Mg).

Toute réserve devant être faite pourtant en raison : 1° du nombre trop restreint des animaux qui rend l'évaluation de la croissance très aléatoire ; 2° de ce que, les animaux étant de portées différentes, les résultats sont difficilement comparables.

Recherches personnelles.

Tel était l'état des connaissances près examen de la littérature.

En ce qui concerne le Rat, les expériences d'OSBORNE et MENDEL semblaient montrer qu'une teneur de 12 mgr. de Mg pour 100 gr. de régime était insuffisante, celles de Grace MEDES paraissaient établir que l'optimum de concentration se trouve à 25 mgr. pour 100 gr. avec un rapport $Ca/Mg = 15,6$; que cet optimum ne peut être sensiblement dépassé, puisqu'à 41 mgr. pour 100 gr., les taux de P et Ca restant inchangés, la croissance est réduite de 42 % et se trouve alors inférieure à la croissance des animaux qui reçoivent un régime à 6 mgr. de Mg pour 100 gr., les taux de P et Ca étant pratiquement les mêmes (régime XI).

Cependant, avant d'entreprendre toute nouvelle recherche sur la question, il était intéressant d'examiner les chiffres donnés par différents auteurs [5,6] et relatifs à la teneur globale du magnésium du Rat blanc pendant la période de croissance qui s'étend pendant 30 jours à partir du poids de 50 gr. Connaissant, d'autre part, la vitesse de croissance moyenne de l'animal pendant la période considérée, un simple calcul permettait d'évaluer à 0 mgr. 9 environ la quantité de magnésium quotidiennement fixée par l'organisme.

(L'animal renferme en effet 45 mgr. de Mg pour 100 gr. et croît de 2 gr. environ par jour soit une fixation de $\frac{45 \times 2}{100} = 0,9$).

Or, l'animal absorbe, par jour, une quantité d'aliment dont la masse peut varier entre 5 et 10 gr. et, pour lui procurer exactement la quantité de magnésium qu'il fixe, soit 0 mgr. 9, il suffirait que le régime en contînt de : 9 à 18 mgr. pour 100 gr. Cependant, une grande partie du métal absorbé se retrouve dans les excréta et il fallait s'attendre à ce que ces chiffres fussent trouvés beaucoup trop bas.

La première question abordée fut celle de la ration minima de magnésium compatible avec l'optimum de croissance.

Des travaux cités plus haut on pouvait, *a priori*, affirmer que cette notion serait contingente; aussi le seul moyen d'avancer la question était-il de la simplifier. C'est dans cet esprit que le problème à traiter fut réduit à la *détermination de la dose minima de Mg à introduire dans un régime défini et équilibré en ce qui concerne tous ses autres constituants, pour que ce régime permette la croissance optima de l'animal.*

ESPÈCE ÉTUDIÉE. — L'animal étudié est le Rat, choisi pour des raisons de commodité et aussi parce qu'il devait être utilisé pour des recherches ultérieures.

RÉGIMES. — Le régime utilisé fut le régime alimentaire artificiel défini en usage au laboratoire de M. JAVILLIER. Ce régime a la composition suivante; il a été légèrement modifié, en ce qui concerne la composition de sa partie glucidique: comme indiqué dans la 2^e colonne.

Caséine :	17	17
Dextrine :	15	5
Fécule :	33	28
Saccharose :	5	20
Huile d'arachide :	15	15
Papier filtre :	7	7
Levure sèche :	4	4
Sels :	4	4

Mélange salin de G. BERTRAND et BENZON :

	gr.		gr.
Lactate de Ca	2,60	Alun alumino-potassique ..	0,004
Phosphate monopotassique.	0,30	Fluorure de sodium.....	0,004
— disodique.....	0,75	Sulfate de cuivre.....	0,002
Chlorure de Calcium anh..	0,10	Sulfate de manganèse	0,002
Sulfate de magnésium crist.	0,25	Iodure de potassium.....	0,0005
Alun ferrico-ammoniacal..	0,02	Sulfate de zinc	0,010

Le régime est complété par 2 gouttes d'huile de foie de morue administrées tous les 2 jours. La croissance quotidienne moyenne du Rat blanc, mis en expérience à un poids d'environ 50 gr., est, avec ce régime, et pendant les 20 premiers jours, d'environ 2 gr. pour les mâles (2 gr. 05: moyenne de 18 animaux) avec des écarts individuels assez considérables. Les animaux d'une même portée sont toutefois, en général, comparables.

La croissance des femelles est, avec ce régime, pendant la même période, d'environ 1 gr. 85 par jour (moyenne de 17 animaux) avec des écarts individuels également considérables.

De tels chiffres de croissance peuvent être considérés comme normaux, le régime adopté est donc convenable.

CONFECTION DU RÉGIME. — On verse dans un mortier un volume convenable des solutions salines dont le mélange constitue la formule de Bertrand (solution des phosphates, des éléments catalytiques avec le sulfate de *Mg*, solution de chlorure de calcium). On y ajoute le lactate de calcium en poudre, et mélange. On verse l'huile et la dextrine et on émulsionne le tout par agitation vive, puis on ajoute successivement tous les autres constituants, y compris le papier filtre. Celui-ci est constitué de rognures de papier sans cendres, préalablement désagrégué dans l'eau et partagé en petits fragments.

On malaxe la pâte, en ajoutant de l'eau distillée, de manière à obtenir un pâton ni trop dur ni trop mou et ne collant pas à la main.

On confectionne ensuite, avec cette pâte, des petits pains sphériques de 2 cm. de diamètre environ qui sont cuits pendant quelques heures à l'étuve à 75°.

Refroidis, ces pains doivent conserver une humidité de 20 % environ ; trop secs ils n'exciteraient pas l'appétit des rats. L'état physique du régime est un facteur important de la réussite des expériences et de la constance des résultats.

Teneur en magnésium de ce régime. — La quantité de *Mg* introduite sous forme de sulfate dans le mélange salin est égale à 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr. de régime sec.

L'analyse du régime indique une teneur variant entre 50 et 55 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

C'est qu'en effet, caséine, dextrine, fécule et levure sèche apportent chacune leur contingent d'impuretés minérales.

La caséine industrielle utilisée, titre	29 mgr. de <i>Mg</i> p. 100 gr.	
La dextrine Byla	9	—
La fécule de pomme de terre	4,7	—
La levure de bière sèche Byla	324	—

D'autre part, les sels métalliques, qui ne sont pas rigoureusement purs, apportent aussi une certaine quantité de *Mg*. Cette quantité est loin d'être négligeable dans les sels de calcium, ainsi qu'on devait s'y attendre. S'il est possible de se procurer un chlorure de calcium à peu près exempt de *Mg*, le lactate de calcium, provenant des Etablissements Poulenc, s'est montré renfermer entre 3,31 et 3,84 p. 1000 de *Mg* métal.

La méthode employée pour le dosage du *Mg* dans ce sel de calcium est la suivante : 0 gr. 50 du produit sont versés dans un matras Kjeldahl avec 10 cc. d'acide sulfurique, on effectue la minéralisation à chaud avec q. s. d'acide nitrique. On évapore la plus grande partie du liquide et reprend le résidu trois fois par l'eau distillée. Le SO^4Ca reste à l'état cristallin en grande partie (1). On filtre sur filtre en verre aggloméré. La solution placée dans un bécber est additionnée d'ammoniaque, d'acide acétique, de chlorure d'ammonium et d'un léger excès d'oxalate d'ammonium.

On porte à l'ébullition et sépare par filtration le précipité d'oxalate calcique.

Dans la solution on précipite le *Mg* sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien et le dose suivant la technique JAVILLIER-DJÉLATIDÈS.

Cette méthode a donné 3,31 ; 3,31 ; 3,33 et 3,84 de *Mg* p. 1000 du lactate de calcium, sur deux échantillons différents.

Les impuretés magnésiennes des constituants du régime se répartissent, pour 100 gr. de celui-ci, de la façon suivante :

Constituants		<i>Mg</i> apporté (en mgr.)
Caséine	17 gr.	4,9
Dextrine	5 »	0,45
Fécule	28 »	1,30
Sucre	20 »	0,2
Levure	4 »	12,9
Lactate <i>Ca</i>	2,6 gr.	10
TOTAL		29,75

Soit, en tout, environ 30 mgr. Ce chiffre correspond presque exactement à la différence 55-25 (*Mg* du régime total — *Mg* ajouté).

Les chiffres indiqués ici correspondent à la composition du stock de constituants établi au début des expériences, afin d'être à l'abri des variations de composition de ces substances. Ces variations sont souvent en effet considérables : trois échantillons de caséine industrielle ont donné les chiffres suivants :

	<i>Ca</i> (mgr. p. 100 gr.)	<i>Mg</i> (mgr. p. 100 gr.)
Caséine <i>a</i>	220	29
Caséine <i>b</i>	226	21
Caséine <i>c</i>	180	8

(1) La plus grande partie du calcium se trouve ainsi séparée.

Deux de fécule :

	<i>Ca</i> (mgr. p. 100 gr.)	<i>Mg</i> . (mgr. p. 100 gr.)
<i>a</i>)	40	4,7
<i>b</i>)	46	6,6

Deux de levure :

<i>a</i>)	208	322
<i>b</i>)	119	324

L'analyse du régime indique, par ailleurs, une teneur :

en *P* : de 380 mgr. (voisine de 400 mgr.).

en *Ca* : de 500 mgr.

Les rapports d'éléments restent voisins des chiffres suivants :

$$\frac{Ca}{Mg} = 10 \quad \frac{P}{Ca} = 0,8 \quad \frac{P}{Mg} = 8$$

RÉGIMES A TENEUR RÉDUITE EN MAGNÉSIUM.

1° En supprimant simplement le sulfate de magnésium du mélange salin, on obtient un régime de composition identique au précédent, ne contenant que 30 mgr. de *Mg* pour 100 gr. :

Protides.....	17 %	<i>P</i> : 380 mgr. p. 100 gr.
Glucides	53 %	<i>Ca</i> : 500 —
Lipides	15 %	<i>Mg</i> : 30 —

régime dont la teneur en SO^4 est rétablie par addition d'une quantité équimoléculaire de sulfate de sodium.

2° Pour abaisser la teneur en *Mg* au-dessous de 30 mgr. pour 100 gr. il est nécessaire de purifier les constituants.

a) On remplace le lactate de calcium, qui apporte 10 mgr. de *Mg* pour 100 gr. par un sel pur préparé au laboratoire, par réaction de l'acide lactique pur sur du carbonate de calcium précipité. Le carbonate de calcium utilisé (analysé comme p. 54), pour une prise d'essai de 0 gr. 5, n'a fourni qu'une quantité indosable de *Mg* (< 0 mgr. 1).

Le sel ainsi préparé peut donc être considéré comme pratiquement exempt de *Mg*.

b) La caséine industrielle est capable d'être privée d'une grande partie de son *Mg* par une série de dissolutions et de précipitations.

1 kgr. 250 de cette substance sont mis en suspension, dans un récipient en tôle émaillée, dans cinquante litres d'eau. On ajoute une solution de potasse de manière à obtenir une concentration de $\frac{M}{50}$.

La dissolution de la caséine, à la température ordinaire, réclame un temps assez considérable. En général l'ensemble est maintenu en contact pendant 24 heures, au cours desquelles on effectue plusieurs agitations à la main. Lorsque presque toute la caséine est dissoute, on sépare la solution et on ajoute, par petites portions, en agitant, de l'acide acétique, en quantité telle qu'on ait finalement une concentration de 0,1 % en cet acide. La caséine précipite en grumeaux. On filtre alors le produit sur une toile.

On le lave à l'eau, trois fois, et l'on recommence les mêmes opérations deux fois.

Le produit obtenu est ensuite soigneusement lavé à l'eau et séché en couche mince, à la température du laboratoire, puis à l'étuve à 50°. Il est concassé en petits grains au mortier. Ces grains sont blancs et dépourvus de saveur. Dès la seconde précipitation d'une caséine contenant 29 mgr. *Mg* pour 100 gr., le produit ne renferme plus que 5 mgr. *Mg* pour 100 gr.

Après la troisième précipitation, deux essais différents indiquent les teneurs de :

2,2 et 3,8 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

c) Aucune purification de la fécule de pomme de terre n'a été effectuée (celle-ci n'apporte que 1 mgr. 3 de *Mg* à 100 gr. de régime), ni à la dextrine, ni au saccharose.

d) La levure de bière sèche est le constituant du régime qui introduit le plus de magnésium : 12 mgr. 9 pour 100 gr. Or, la levure de bière est apportée à la ration principalement comme source de vitamines *B*.

Il était possible de remplacer la levure par un extrait aqueux de celle-ci, après précipitation du *Mg* de cet extrait par action ménagée de l'ammoniaque, comme d'ailleurs l'avait déjà réalisé J. LEROY.

Cependant il était à craindre que l'ammoniaque n'ait quelque action néfaste sur les vitamines.

L'extrait hydroalcoolique de levure est également riche en magnésie et par conséquent impossible à utiliser. Je dois à l'obli-

geance de M. SEIDELL (1) d'avoir eu à ma disposition des extraits concentrés de levure, exempts de magnésium, préparés par lui-même. et présentant toutes garanties d'activité. Ces extraits B_1 et B_2 , contenant, l'un la vitamine antinévritique et l'autre l'ensemble des autres facteurs, sont administrés aux animaux de la façon suivante : le premier — actif à la dose de 1 à 2 mgr. tous les cinq jours — est dissous dans du sérum physiologique et injecté dans une veine de la queue tous les cinq jours. Le deuxième extrait est administré par la voie digestive, tous les deux jours, et, comme les animaux en sont friands, il suffit de leur offrir le produit dans une capsule pour qu'ils l'absorbent aussitôt de très bonne grâce.

Je n'ai malheureusement pu disposer que de quantités réduites de ces extraits et ne les ai, par conséquent, utilisés comme sources de vitamines B que pour réaliser la ration la plus pauvre en Mg (< 2 mgr. 5 pour 100 gr.).

En résumé il fut facilement établi :

1° Un régime contenant 15 mgr. de Mg pour 100 gr., en utilisant les mêmes constituants que plus haut.

La caséine était purifiée par dissolutions et précipitations, et le lactate de calcium préparé à partir de produits purs. Le Mg de ce régime se répartissait de la façon suivante :

		<i>Mg</i>
Caséine.....	(17 gr.)	0,51
Dextrine	(5 gr.)	0,45
Fécule	(28 gr.)	1,30
Sucre	(20 gr.)	0,20
Levure	(4 gr.)	12,90
TOTAL		15,36 mgr. Mg p. 100 gr.

2° Un régime contenant moins de 2 mgr. 5 de Mg pour 100 gr. en remplaçant la levure par les extraits de Seidell :

	<i>Mg (mgr.)</i>	
Caséine : 17 gr.....	0,51	
Dextrine : 5 gr.....	0,45	
Fécule : 28 gr.....	1,30	
Sucre : 20 gr.....	0,20	
	2,46	soit 2,46 mgr. p. 100 gr.

(1) Je suis heureux de pouvoir l'en remercier très cordialement ici.

Il est bien évident que chacun des régimes obtenus pouvait être additionné de quantités connues de *Mg* sous forme de chlorure, de sulfate ou de lactate, de manière à explorer les intervalles intéressants.

CONDUITE DES EXPÉRIENCES.

Le choix des animaux à mettre en expérience est primordial. Il s'agit de jeunes rats albinos pesant 45 à 55 gr. ; on élimine d'abord les sujets retardataires de chaque portée, puis on partage les animaux en deux groupes correspondant aux deux sexes.

On répartit enfin mâles et femelles, séparément, dans quatre cages de manière à disposer de deux lots mâles (un témoin et un en expérience) et de deux lots femelles. On effectue la répartition autant de fois qu'il y a de portées disponibles.

On a toujours pris soin, pour chaque expérience effectuée avec un régime déterminé, de réaliser simultanément l'expérience témoin sur une partie des animaux qui recevaient de la sorte le régime en expérience complété jusqu'à 55 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

Cette précaution permet d'avoir, dans tous les cas, une indication sur la valeur de la souche utilisée, les écarts normaux dépassant souvent les différences obtenues par variation de composition du régime.

Cette manière de procéder multiplie naturellement le nombre des essais à effectuer mais elle est la seule capable de fournir des chiffres sérieux par élimination des lots d'animaux aberrants.

EVALUATION DE LA CROISSANCE.

Les animaux sont pesés tous les deux jours — et cette précaution est nécessaire car elle permet d'éliminer, lors des calculs ultérieurs, les sujets dont la courbe de croissance est manifestement accidentelle.

(Cette élimination d'apparence illégitime ne pourrait être évitée qu'en opérant sur un grand nombre d'animaux. Nos possibilités matérielles sont hélas trop restreintes pour cela ; dans ces conditions la nécessité d'élimination des sujets aberrants, bien que regrettable, s'impose à tous ceux qui étudient les êtres vivants.)

Il apparut, au cours des expériences, qu'il était possible d'exercer des comparaisons utiles après 20 jours, et d'évaluer dans chaque

cas la croissance en calculant le gain de poids quotidien moyen pendant cette période de 20 jours.

Une deuxième période de 20 jours (du 20^e au 41^e jour) donne lieu à des calculs semblables. Ainsi qu'il ressort des tableaux ci-dessous les effets de l'absence partielle de magnésium se font sentir surtout au début ; les chiffres relatifs à la première période de 20 jours sont les plus significatifs. D'ailleurs, si l'on poursuit assez longtemps les expériences, on voit que les différences s'atténuent progressivement. Nous assistons donc, en réduisant la teneur du régime en *Mg* à une diminution de la vitesse de croissance qui ne paraît pas affecter le poids maximum capable d'être atteint ; et cela peut paraître assez naturel.

Ainsi qu'il est dit plus haut, la croissance des animaux soumis à un régime donné est comparée à la croissance d'animaux de même souche soumis au régime considéré comme normal (55 mgr. de *Mg* pour 100 gr.).

Dans chaque cas la croissance obtenue est calculée en % de la croissance obtenue avec le régime normal.

Pour le calcul de la moyenne des différents essais, chaque résultat partiel est affecté d'un coefficient égal au nombre des sujets expérimentés, et le tout est divisé par le nombre total des animaux. C'est de cette manière que les pourcentages moyens figurant dans les tableaux ont été calculés.

EXAMEN DES RÉSULTATS.

Le tableau I montre qu'en égalant à 100 la croissance obtenue avec le régime titrant 55 mgr. pour 100 gr., le régime à 30 mgr. assure une croissance de 84 pour les mâles et 88 pour les femelles. Le régime à 15 mgr. : 63 pour les mâles, 67 pour les femelles.

Donc : 1^o à un abaissement de la teneur en *Mg* du régime correspond une diminution de la croissance du Rat au cours des 20 premiers jours ; 2^o cette diminution, de 16 et 37 % pour les mâles, est seulement de 12 et 33 % pour les femelles.

Les femelles paraissent donc moins sensibles à la diminution de ration magnésienne que ne le sont les mâles.

TABLEAU I. — *Première période de 20 jours.*

Teneur en <i>Mg</i> du régime étudié mgr p. 100 gr.	Nombre d'animaux en expérience		Croissance quotidienne moy.		Croissance relative moyenne	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\frac{a}{b} \times 100$	
	rég. étud.	rég. tém.	—	—	—	
30	♂	16	10	1,60	1,91	84
	♀	8	4	1,385	1,577	88
15	♂	11	8	1,32	2,09	63
	♀	12	12	1,25	1,86	67

TABLEAU II. — *Deuxième période de 20 jours.*

Teneur en <i>Mg</i> du régime étudié mgr. p. 100 gr.	Nombre d'animaux en expérience		Croissance quotidienne moyenne		Croissance relative moyenne	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\frac{a}{b} \times 100$	
	rég. étud.	rég. tém.				
30	♂	6	5	1,72	1,94	88
	♀	5	4	1,41	1,40	100
15	♂	8	5	2,01	2,25	89
	♀	10	10	1,31	1,49	88

[Cependant la diminution du *Mg*, de 30 à 15 mgr. pour 100 gr. réduit la croissance des mâles de $37 - 16 = 21$ % de la croissance maxima et celle des femelles de $33 - 12 = 21$ % de leur croissance maxima.]

Le tableau II montre que, pendant la seconde période de 20 jours, les diminutions de croissance sont :

de 12 % (♂) et 0 % (♀) pour le régime titrant 30 mgr. de *Mg* p. 100 gr.
et 11 % (♂) et 12 % (♀) pour le régime à 15 mgr. de *Mg* p. 100 gr.

Les différences constatées sont donc, ici, plus restreintes, dans l'ensemble. On note aussi que le régime à 15 mgr. réduit de façon sensiblement égale la croissance des mâles et des femelles (11 et 12 %).

Si l'on compare la deuxième période à la première on voit que :

1^o Pour les mâles, les différences de croissance sont plus restreintes dans la 2^e période :

12 % contre 16 % dans la 1^{re} (30 mgr.)
11 % — 37 % — (15 mgr.)

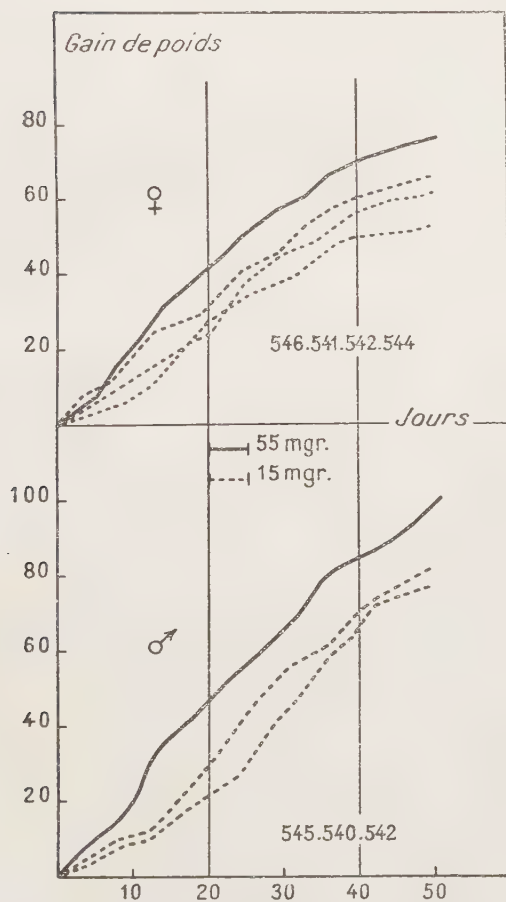
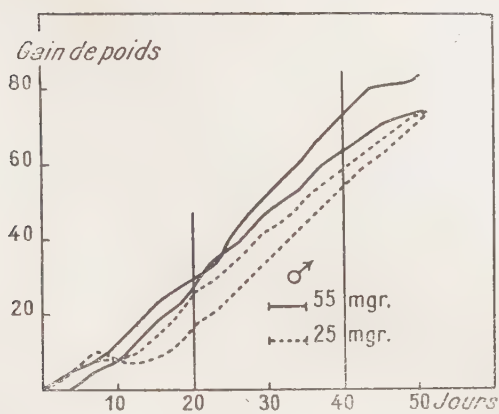


Fig. 11 et 12. — Exemples de courbes de croissance obtenues avec des régimes à teneur réduite en magnésium.

2° Les femelles se conduisent de la même façon :

0 %	contre	12 %	(1 ^{re} p.)	(30 mgr.)
12 %	—	33 %	—	(15 mgr.)

et cette atténuation dans la réduction de croissance est telle que cette réduction s'annule dans la deuxième période avec le régime renfermant 30 mgr. de *Mg* p. 100 gr.

Ces résultats mettent en lumière l'importance du choix de la période au cours de laquelle les mesures doivent être faites. D'ailleurs il est assez logique de choisir l'époque où la croissance est la plus rapide lorsque l'on veut mettre en évidence des phénomènes en rapport avec elle.

Pourtant la notion à laquelle nous aboutissons est assez curieuse parce que la différence de croissance des animaux au régime normal pendant les périodes 1 et 2 est assez faible.

[Peut-être doit-on rapprocher ces résultats du fait que l'activité phosphatasique — laquelle est en rapport avec le *Mg* — de l'os du jeune Rat, forte et mesurable dans la première croissance, s'atténue considérablement ensuite (rat de 100 gr.)]

Les résultats obtenus sont extrêmement nets en ce qui concerne le régime 15 qui a provoqué, dans tous les essais, au cours de la première période de 20 jours, un défaut de croissance notable dans chacune des expériences.

Le régime 30, bien qu'ayant provoqué, en moyenne, une croissance subnormale (84 % et 88 %), n'a pas fourni de résultats aussi constants. C'est pourquoi la question fut reprise en constituant un régime titrant 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr. à comparer avec un régime complété à 55 mgr. Voici les résultats obtenus dans les 20 premiers jours :

Nombre d'animaux en expérience		Croissance quotidienne moyenne		Croissance relative %
régime 25	régime 55	25	55	
♂ 12	12	2,17	2,66	82 %
♀ 8	7	2,11	2,41	87 %

Les croissances moyennes obtenues : 82 au lieu de 84 et 87 au lieu de 88 confirment donc le défaut de croissance déjà noté.

On pourrait objecter que les régimes utilisés ne diffèrent pas seulement du régime témoin par leur teneur en magnésium puisqu'en supprimant le sulfate de *Mg* on l'a remplacé par une quan-

tité équimoléculaire de SO^4Na^2 et peut être complètement altéré la formule du régime.

Je crois que les expériences suivantes peuvent lever cette objection :

Trois lots d'animaux sont soumis aux trois régimes suivants :
a) Régime à 30 mgr. de *Mg* obtenu par suppression du sulfate de *Mg* ;
b) régime à 30 mgr. obtenu par remplacement du SO^4Mg par SO^4Na^2 ;
c) régime témoin à 75 mgr. (régime normal + 20 mgr. du Cl^2Mg).

Nombre d'animaux			Croissance quotidienne moyenne			Croissances relatives par rapport au témoin	
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\frac{a}{c} \times 100$	$\frac{b}{c} \times 100$
♂ 4	4	5	2,675	2,66	2,90	93	92
♀ 3	3	3	2,33	2,31	2,57	91	90

Ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessus, les régimes *a* et *b* sont équivalents, le régime *a* ne contenant pas de SO^4Na^2 , le régime *b* en contenant — comme tous les autres régimes utilisés lorsque SO^4Mg est supprimé. Il faut donc attribuer uniquement les différences de croissance à la différence de teneur en magnésium.

IMPORTANCE CONSIDÉRABLE DE L'ÉPOQUE, DE L'ÂGE, DU POIDS, DU TEMPS AU RÉGIME.

Comme il a été dit plus haut, il importe, pour que les comparaisons soient valables, d'opérer sur des animaux pris : 1° à âge égal pour se trouver dans des conditions physiologiques identiques ; 2° à poids sensiblement égal pour expérimenter dans la région des croissances proportionnelles au temps (région linéaire de la courbe de croissance normale) et pour commencer l'expérience sensiblement au même point de la courbe pour chaque animal ; 3° il importe aussi que l'espace de temps à l'intérieur duquel les mesures serviront à évaluer une croissance moyenne soit suffisamment restreint pour *a*) rester autant que possible dans la région linéaire de la courbe *b*) opérer dans la région de cette courbe où la croissance étant la plus rapide, de faibles différences relatives ont le plus de chance d'être observées (Fig. 13).

C'est pour ces différentes raisons que la croissance a été évaluée en calculant la moyenne des croissances au cours des 20 premiers jours. Déjà on a pu constater sur le 2^e tableau (p. 60) que les différences de croissance sont beaucoup moins nettes au cours de la

deuxième période, du 20^e au 40^e jour. Or, du 20^e au 40^e jour, la croissance normale du Rat (pesant environ 50 gr. le 1^{er} jour) reste sensiblement la même que du 1^{er} au 20^e ; si les différences de crois-

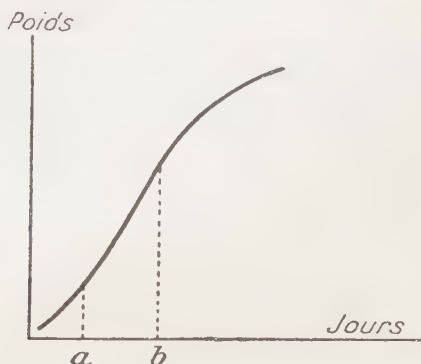


Fig. 13.

sance se conservaient, elles seraient donc décelées aussi facilement que dans la première période. D'autre part la période qui va du 20^e au 40^e jour est encore comprise dans la région sensiblement linéaire de la courbe de croissance des animaux normaux. Par conséquent on ne peut expliquer *a priori* pourquoi la réduction de croissance au cours de la deuxième période est moins considérable qu'au cours de la première ; le fait est donc intéressant à signaler.

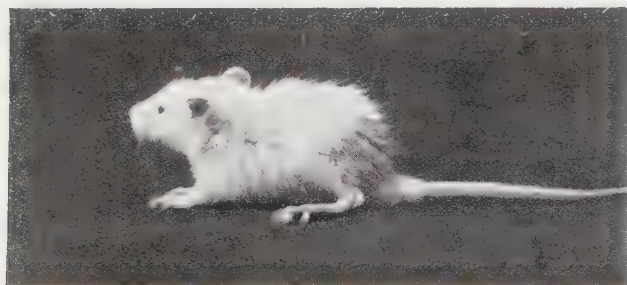
Les différences de croissance observées dans les différents lots vont en diminuant avec le temps de sorte que les animaux atteignent souvent des poids équivalents au bout de deux ou trois mois d'expérience.

Tout se passe donc comme si le défaut de *Mg* dans la ration — du moins jusqu'à une limite qui paraît voisine de 15 mgr. pour 100 gr. — diminuait la vitesse de la croissance sans avoir d'action sur le poids maximum en définitive atteint par l'organisme.

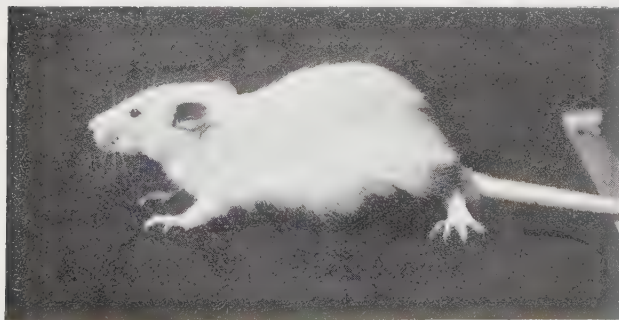
Voici deux expériences capables d'illustrer ce phénomène :

Nombre d'animaux en expérience		Croissance quotidienne moyenne						Croissance relative aux différentes périodes		
a) Régime	b) Régime	0-20 ^e j.		20 ^e -40 ^e j.		0-50 ^e j.		0-20 ^e j.	20 ^e -40 ^e j.	0-50 ^e j.
25	témoin	<i>a</i> <i>b</i>		<i>a</i> <i>b</i>		<i>a</i> <i>b</i>				
6	3	1,28	1,46	1,69	1,75	1,43	1,38	88	97	103
		0-20 ^e j.		20 ^e -40 ^e j.		0-75 ^e j.				
		<i>a</i> <i>b</i>		<i>a</i> <i>b</i>		<i>a</i> <i>b</i>				
4	4	2,16	2,54	1,86	1,82	1,68	1,71	85	102	98

Rats souffrant de carence magnésienne.
Photographies prises le 25^e jour d'expérience.
(Régime contenant 2,5 mgr. de *Mg* p. 100 gr.)



Rat témoin, de même âge que les précédents.
(Régime contenant 55 mgr. de *Mg* p. 100 gr.).



Ce caractère temporaire du défaut de croissance est également très net avec le régime à 15 mgr. ; dans le tableau ci-dessous on s'est servi, pour calculer la valeur relative de ce régime, du temps nécessaire aux animaux pour croître d'un certain poids à un autre.

Nombre d'animaux en expérience		Nombre de jours pour passer de				Croissances relatives des régimes	
a) Rég. 15	b) Régime témoin	60 à 80 gr.	70 à 100 gr.			1 ^{re} pér.	2 ^e pér.
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		
5	3	11,8 j.	8,3 j.	15 j.	15 j.	70 %	100 %

RÉGIME A TENEUR TRÈS FAIBLE EN MAGNÉSIMUM
(2,5 mgr. pour 100 gr.).

Il convient de décrire séparément les résultats obtenus en élevant de jeunes rats avec un régime ne dosant plus que 2,5 mgr. pour 100 gr.

CONSTITUTION DU RÉGIME.

		Mg (en mgr)
Caséine purifiée.....	17 gr.	0,51
Dextrine (Byla).....	5	0,45
Fécule.....	28	1,30
Sucre	20	0,20
Huile	15	—
Papier filtre.....	7	—
Sels	4	—
		2,46

Vitamines A et D : 2 gouttes d'huile de foie de morue tous les deux jours.

Vitamines B : Les vitamines *B* ont été administrées aux animaux sous la forme d'extraits purifiés *B*₁ et *B*₂ de M. SEIDELL (1), éprouvés par cet auteur. Ainsi qu'il a été dit plus haut, l'extrait *B*₂ a été administré par la voie buccale, tous les deux jours, sans difficulté. Quant à l'extrait *B*₁, il a été injecté en solution titrée dans le sérum physiologique. La solution contenait 2 mgr. de l'extrait n° 30137 par cc. ; on a injecté 1 cc. de solution fraîche, tous les cinq jours, dans une veine de la queue, avec les précautions d'asepsie ordinaires.

(1) Cf., p. 57.

MARCHE DE L'EXPÉRIENCE.

L'expérience a été faite avec 9 jeunes rats blancs mâles dont le poids moyen était, au début, de 57 gr., s'échelonnant entre 48 et 67 gr.

Immédiatement et pendant plusieurs jours les animaux perdent du poids. Le 9^e jour, cinq animaux reprennent sensiblement, ce sont ceux dont le poids initial était le plus élevé au début de l'expérience (57 à 67 gr.). Les quatre autres, pesant, au début, de 48 à 58 gr., reprennent beaucoup moins vite et leur poids oscille constamment. Leur croissance se poursuit cependant, mais au ralenti. Tous présentent bientôt un aspect misérable ; la fourrure se hérisse, la peau, et particulièrement celle des oreilles, prend une teinte cireuse. Aux environs du 20^e jour, le squelette est moins ferme au toucher et, tout spécialement, celui de la queue ; cependant les images radiographiques prises à ce moment montrent un système osseux normalement calcifié.

Le 25^e jour, un rat pesant 57 gr. au début est mort à 66 gr. sans chute de poids préalable. La mort s'est accompagnée de fortes convulsions. A ce moment quatre animaux ont été retirés d'expérience. Deux autres animaux sont morts le 35^e et le 37^e jour dans la nuit sans chute de poids préalable ; ils présentaient, quelques jours avant leur mort, des affections des organes génitaux avec œdème. Une autre mort survint encore le 37^e jour, celle d'un animal en état de faiblesse extrême qui succomba au cours de l'injection d'extrait vitaminé.

Un seul animal restait alors au régime, c'est celui dont le poids était le plus élevé au début de l'expérience (67 gr.). Son poids maximum a été atteint au 32^e jour (95 gr.), il présenta peu après un gros œdème du membre postérieur gauche et une inflammation des organes génitaux. Cet animal a été sacrifié au 71^e jour, les yeux s'étaient infectés, la queue était devenue très maigre et molle, la mort n'aurait pas tardé à venir. Son poids était tombé à 81 gr.

Il est intéressant de noter que seul cet animal a fourni une courbe de poids en cloche. Les autres sujets morts au cours de cette expérience pesaient à l'origine 57, 58 et 60 gr. ; leur mort est survenue en pleine croissance. *Les animaux se comportent donc différemment suivant leur poids au moment où ils sont soumis au régime pauvre en magnésium.*

Sur quatre animaux, l'épreuve complémentaire suivante a été effectuée : Au 25^e jour, alors que le premier rat avait déjà succombé à de violentes convulsions, on a remplacé le régime par un régime complété à 55 mgr. de magnésium : immédiatement ou après quelques jours d'indécision la croissance de ces animaux a repris. Voir les graphiques D et E.

Le graphique F porte les courbes, ramenées à la même origine, de cinq animaux n'ayant reçu que le régime à 2 mgr. 5 de *Mg* pour 100 gr. et, en plus, deux courbes de rats ayant reçu, à partir du 25^e jour, le régime complété à 55 mgr. de *Mg* pour 100 gr. Le graphique montre, bien que l'expérience ait dû être arrêtée, que

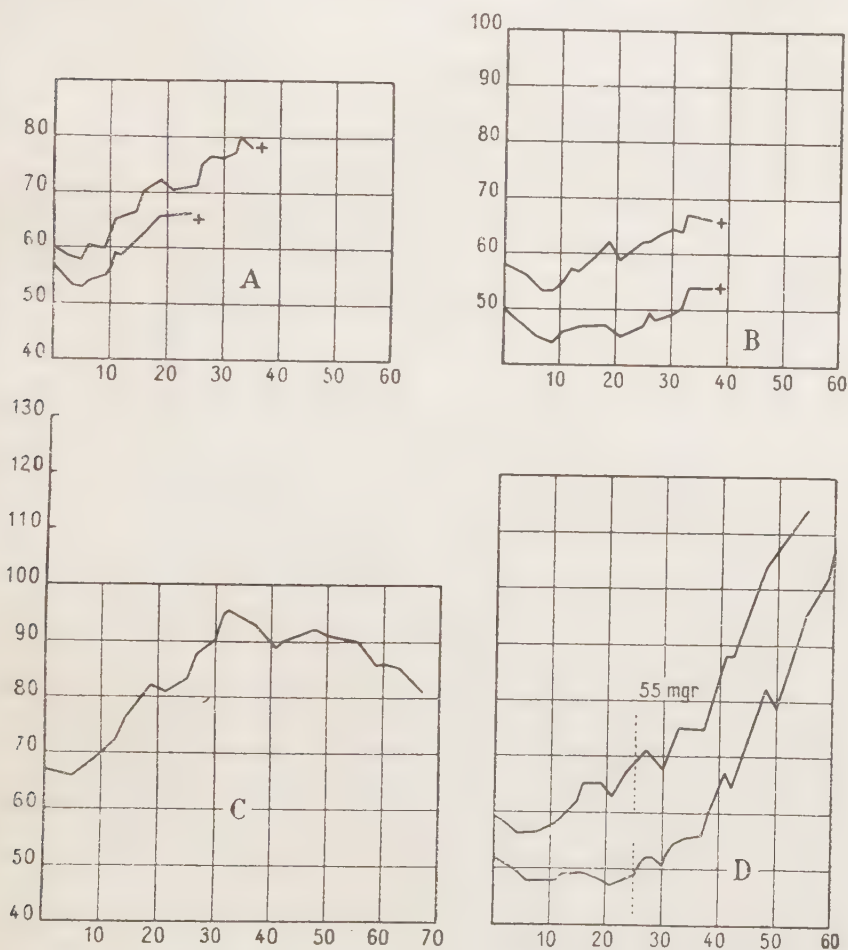


Fig. 14 (A, B, C, D).

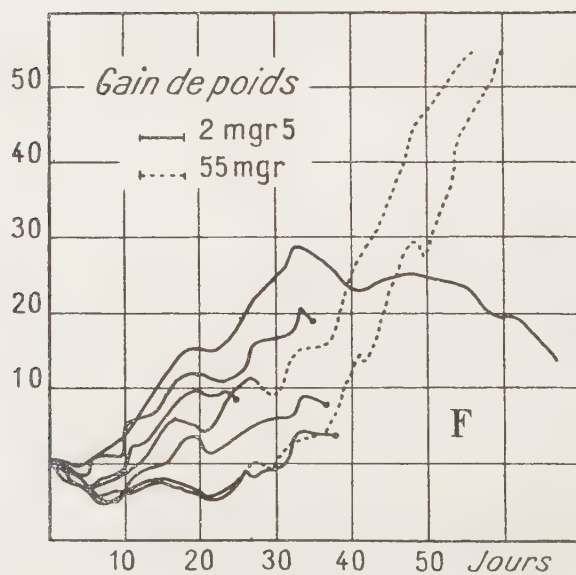
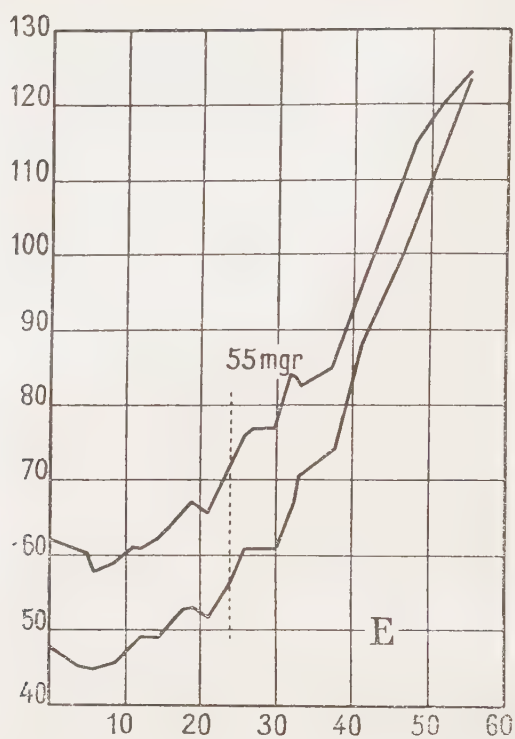


Fig. 14 (E, F).

ces derniers animaux paraissent avoir définitivement franchi la période mortelle.

Les clichés (planche I) montrent l'aspect misérable des animaux au 25^e jour d'expérience. Au-dessous, un rat normal du même âge.

L'expérience ici relatée met en évidence le caractère de nécessité de l'élément magnésium dans la ration alimentaire du Rat blanc. Réalisée en 1931 (1) elle est, après l'expérience de J. LEROY qui expérimenta sur la Souris, la première à mettre en évidence une véritable carence magnésienne chez le Rat. On a vu que celle-ci aboutit assez rapidement à la mort ; tandis que LEROY obtenait, pour ses souris, des courbes de poids en cloche, tous mes animaux sont morts sans chute de poids préalable, à l'exclusion d'un seul ; celui-ci pesait, au départ, le poids le plus élevé et il est permis de penser qu'il a pu vivre plus longtemps aux dépens de ses réserves.

Le cas général de mort sans chute de poids préalable différencie nettement la carence magnésienne des carences vitaminiques.

Pourtant certains accidents présentés par les rats carencés en magnésium rappellent des accidents de carence vitaminique : l'infection des organes génitaux et le priapisme qui est fréquent dans la carence en A ; les convulsions nerveuses qui rappellent les crises de carence en vitamine antinévritique, enfin l'infection oculaire présentée par l'animal qui a résisté le plus longtemps et qui offre le même aspect que la xérophtalmie de la carence en A.

L'aspect des courbes de croissance montre qu'il est sans doute vain de chercher à mesurer exactement, comme précédemment, la croissance au cours des 20 premiers jours. Certains animaux ont perdu du poids, d'autres en ont gagné, la moyenne est de 0 gr. 28 par jour contre 1 gr. 81 pour les témoins : soit 15 %.

MESURE DE LA CROISSANCE

Nous sommes donc en mesure maintenant de donner le tableau des chiffres de croissances obtenues avec les différents régimes, table au relatif aux animaux mâles :

(1) Ce travail était depuis longtemps terminé lorsque KRUSE, ORENT et MC COLLUM [7] ont publié leurs recherches sur les symptômes résultant de la carence en *Mg* chez le Rat.

Teneur en Mg du régime mgr. p. 100 gr.	Croissance relative 20 premiers jours
55	100
30	84
15	63
2,5	15

La courbe joignant les différents points a l'allure suivante :



Fig. 15.

L'allure générale de la courbe obtenue en joignant les quatre points m'a paru assez régulière pour pouvoir être rapprochée des courbes de rendement dressées par MITSCHERLICH et relatives aux croissances des végétaux, en fonction de la quantité d'un élément nutritif présent dans le milieu de culture.

On sait que MITSCHERLICH a donné à ces courbes une forme mathématique établie d'après un raisonnement simple. La loi établie par cet auteur exprime le fait que l'apport d'une quantité dx d'un aliment indispensable est d'autant plus efficace vis-à-vis du rendement — et, par conséquent que l'accroissement dP de celui-ci est d'autant plus considérable que l'on s'écarte davantage du rendement

maximum A correspondant aux meilleures conditions. Elle s'écrit donc :

$$\frac{dP}{dx} = (A - P) c \quad c = \text{const.}$$

En intégrant on a :

$$\log. (A - P) = \log. A - cx$$

ou
$$P = A (1 - e^{-cx})$$

En assimilant la teneur en Mg du régime, exprimée en milligrammes pour 100 gr., à une concentration dans un milieu nutritif, les chiffres relatifs aux animaux nourris avec les différents régimes sont les suivants, en posant $A = 100$.

x	P	$A - P$
55	100	0
30	84	16
15	63	37
2,5	15	85

Le calcul montre que la formule $P = 100 (1 - e^{-0,028x})$ rend compte, avec une approximation suffisante, de la variation de P en fonction de x ; elle conduit en effet aux valeurs suivantes de P :

x	P (calculé)	P (expérimental)	Différence %
55	97,1	100	— 3
30	85,6	84	+ 2
15	62	63	— 1,6
2,5	14,8	15	— 1,3

Comme on le voit sur ce tableau, le coefficient c de la formule de MITSCHERLICH étant fixé à 0,028, valeur qui donne à la formule les valeurs les plus voisines des chiffres expérimentaux, conduit pour une teneur de 55 mgr. pour 100 gr. à un rendement de 97,1 %.

La teneur de 55 mgr. pour 100 gr. est-elle trop faible? Remarquons pourtant que 1° une différence de 3 % est au-dessous de la limite de ce que l'on peut déceler par l'expérience, et que par conséquent il nous est impossible d'en tenir compte ; 2° la formule de MITSCHERLICH cesse d'être valable lorsque l'on s'approche de la limite supérieure de rendement A . Elle conduit en effet à une valeur de x infinie pour $P = A$.

Il convient pourtant de noter que le calcul montre que pour obtenir une croissance de :

99 % il faudrait.....	71 mgr. de <i>Mg</i> p. 100 gr.
99,5 % —	82 mgr. —
99,9 % —	107 mgr. —

Le calcul prévoit donc que l'on pourra forcer sensiblement la teneur du régime et l'élever de 55 mgr. à environ 110 sans obtenir de différence sensible de la croissance des animaux (Celle-ci passerait de 97, 1 à 99,9 soit une augmentation d'environ 3 %).

D'un point de vue général il est intéressant de vérifier en nutrition animale une loi établie d'après l'étude des engrais et de mettre en évidence une fois de plus la communauté des propriétés des êtres organisés.

RÉGIMES A TENEUR EN *Mg* > 55 MGR. POUR 100 GR.

Ces régimes ont été établis en ajoutant au régime normal du chlorure de magnésium en quantités convenables.

1° 75 mgr. pour 100 gr. — Des moyennes ont été calculées comme pour les expériences précédentes, elles montrent que ce régime est sensiblement équivalent au régime normal.

Nombre d'animaux aux régimes		Croissances moyennes				Croissance relative	
a) 75 mgr.	b) 55 mgr.	0-20 ^e j.		20 ^e -40 ^e j.		0-20 ^e j.	20 ^e -40 ^e j.
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		
9 ♂	8 ♂	1,95	2,15	2,55	2,57	91 %	99 %

2° 100 mgr. pour 100 gr. (4 mâles, 6 femelles). — Les courbes de croissance suivent de très près les courbes des animaux au régime normal (fig. 16). La moyenne est cependant légèrement au-dessus (voir les graphiques) (1) pour les mâles (+ 5 %, le 30^e jour). La moyenne des femelles est au contraire toujours au-dessous, d'abord faiblement puis la différence s'accroît et est déjà très sensible le 30^e jour (Différence de croissance = — 12 %), elle continue par la suite à s'accroître.

(1) Pour en faciliter la lecture les graphiques ne portent pas la totalité des courbes dressées ; dans tous les cas celles qui manquent se situeraient entre les courbes figurées.

Lorsqu'une courbe moyenne est donnée elle est naturellement construite en tenant compte de *tous* les animaux.

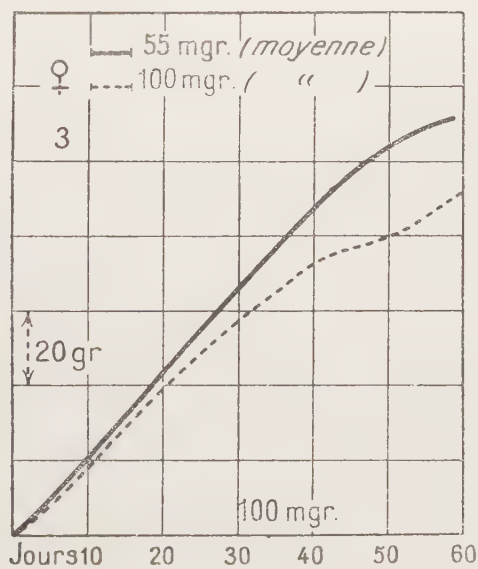
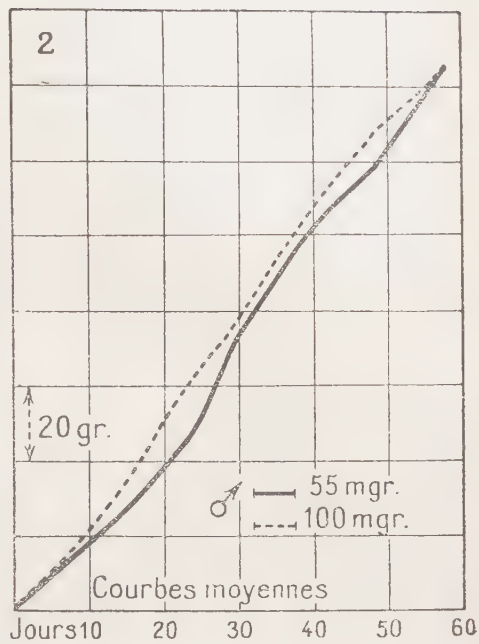
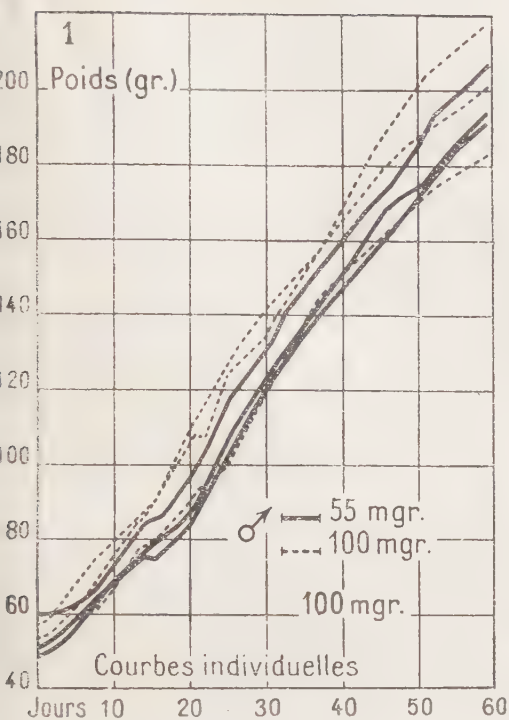


Fig. 16 (1, 2, 3).

Donc : peu ou pas de différence entre ce régime et le régime normal pour les mâles, légère différence en moins pour les femelles.

3° 200 mgr. pour 100 gr. [4 mâles, 4 femelles]. — Les courbes moyennes des mâles et des femelles sont au-dessous des courbes moyennes des animaux témoins.

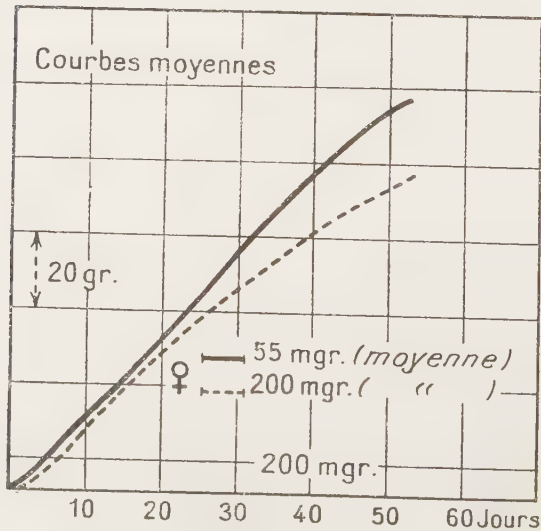
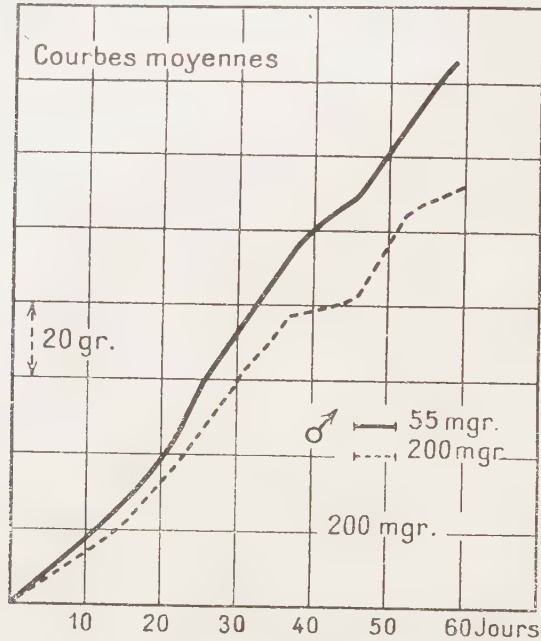


Fig. 17.

Les différences sont les suivantes :

	30 ^e jour.	40 ^e jour.	50 ^e jour.
♂	— 16 %	22 %	20 %
♀	— 16 %	17 %	20 %

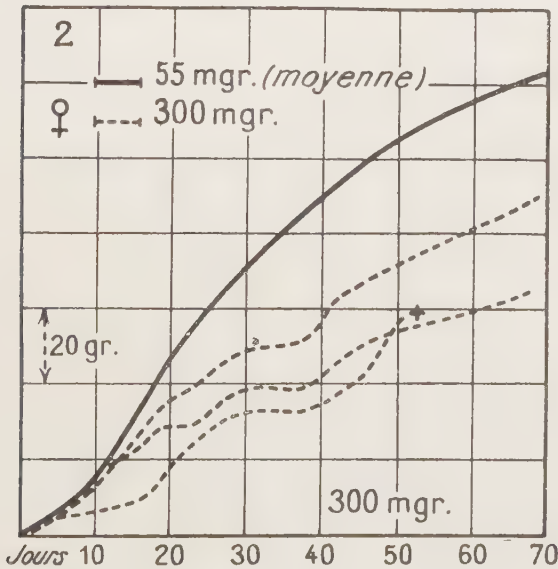
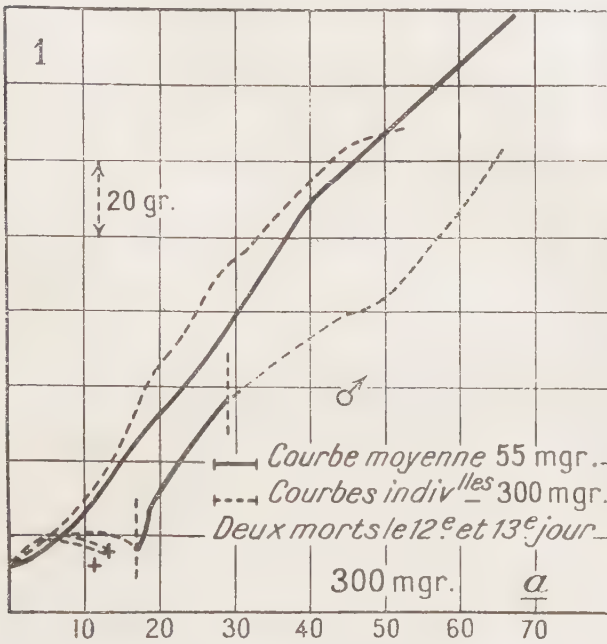


Fig. 18 (1, 2).

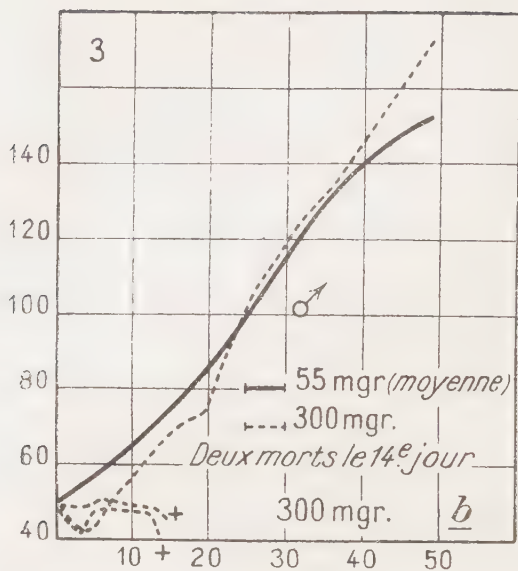


Fig. 18 (3).

Aucune remarque à faire sur l'aspect des animaux.

4^o 300 mgr. pour 100 gr. [4 ♂, 5 ♀]. — A partir de cette teneur en magnésium des accidents mortels commencent à apparaître.

MALES : Trois rats dont la croissance est sensiblement normale pendant la première semaine subissent une chute de poids amenant la mort de deux d'entre eux le 12^e et le 13^e jour. Le troisième est soumis, le 17^e jour, au régime normal, sa croissance reprend aussitôt très rapide ; remis, le 29^e jour, au régime à 300 mgr., il continue de croître de façon normale.

Le quatrième rat a présenté, depuis le début, une croissance excellente, sensiblement plus forte que la moyenne des croissances normales.

La manière dont se sont comportés les deux derniers animaux semble montrer que lorsque les rats ont résisté à l'action toxique du chlorure de magnésium leur croissance se trouve excitée.

FEMELLES : Toutes ont présenté une croissance très inférieure à la normale, 43 % le 30^e jour, 49 % le 40^e jour, 40 % le 50^e jour. Deux individus sur cinq sont morts le 51^e jour sans chute de poids préalable.

Une nouvelle expérience a été réalisée sur des mâles et a donné

des résultats tout à fait semblables à ceux qui viennent d'être décrits : 2 morts le 14^e jour et un animal à croissance accélérée après avoir résisté à une chute de poids originelle.

5^o 400 mgr. pour 100 gr. [2 mâles]. — L'un meurt le 23^e jour, son poids est stationnaire pendant 20 jours. L'autre, dont le poids est resté stationnaire jusqu'au 13^e jour, croît ensuite de façon normale jusqu'au 27^e jour où il meurt (fig. 19).

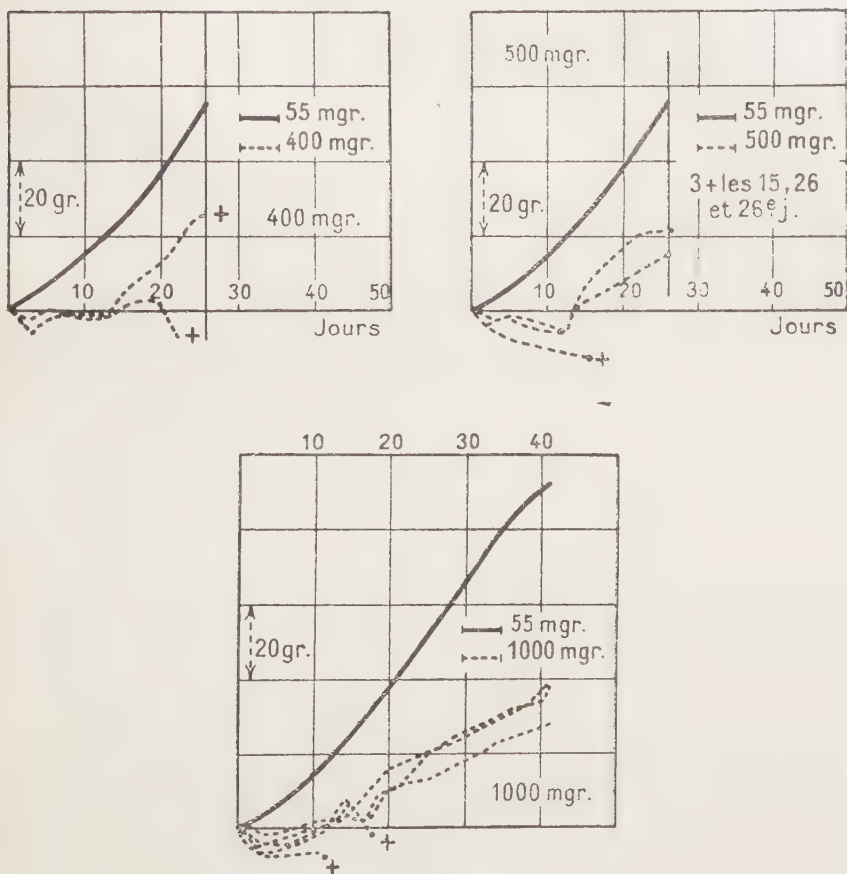


Fig. 19.

6^o 500 mgr. pour 100 gr. [3 mâles]. — L'un des animaux meurt, le 15^e jour, après avoir perdu 12 gr.; les deux autres, ayant perdu du poids jusqu'au 13^e jour, croissent ensuite irrégulièrement jusqu'au 26^e jour où l'expérience est arrêtée (Fig. 19).

Peu avant leur mort, les animaux des groupes 5 et 6 présentent

les symptômes suivants : aspect général misérable, la fourrure est toujours humide ; le corps est très maigre, on en sent le squelette sous les doigts. Les yeux, normalement roses, sont d'une teinte beaucoup plus foncée ; les animaux sont agités d'un tremblement continu, la peau des pattes présente un aspect bleuâtre, les membres postérieurs sont en partie paralysés. Les fèces sont molles et la diarrhée fréquente chez tous les sujets.

7° 1.000 mgr. pour 100 gr. [5 mâles]. — Deux animaux mis en expérience au poids de 33 et 40 gr., meurent le 11^e et le 17^e jour (Fig. 19).

Les 3 autres, pesant au début 45, 56 et 61 gr. perdent, de leur poids pendant une semaine puis croissent, au ralenti, mais régulièrement, jusqu'au 41^e jour où l'expérience est arrêtée. Les valeurs moyennes de croissance de ces 3 animaux sont, par rapport aux témoins : le 20^e jour : 31 % ; le 40^e jour : 36 %. Il semble que le poids des animaux, au début de l'expérience, ait une grande importance vis-à-vis de leur résistance au régime. Les deux rats pesant moins de 45 gr. sont morts prématurément ; le squelette, et particulièrement le bassin, offrait peu de résistance à la pression des doigts ; la queue pouvait être nouée. Bien que n'ayant pas eu la possibilité d'effectuer de radiographie ces symptômes étaient assez nets pour que l'on puisse affirmer une décalcification des os, analogue à celle du rachitisme expérimental.

D'ailleurs, l'analyse des trois rats mis en expérience aux poids de 45, 56 et 61 gr. et qui résistèrent au régime a mis en évidence une quantité de chaux fixée très inférieure, en valeur absolue, à la normale des animaux de même âge, bien que le pourcentage ait peu varié. Dès les premiers jours, les animaux avaient la fourrure hérissée et humide, leurs fèces étaient molles, parfois liquides, et douées d'une coloration jaune clair. Le développement en longueur comme en poids fut très retardé.

Les organes génitaux ne se sont pas développés ; les testicules sont restés cryptorchides ou minuscules.

TENEUR EN Ca ET Mg DES ANIMAUX SOUMIS AUX RÉGIMES PRÉCÉDENTS

Technique. — Les rats à analyser ont été sacrifiés en fin d'expérience et minéralisés. Ainsi qu'il est généralement procédé, l'abla-

tion complète de tout le tube digestif a été pratiquée afin d'éviter les causes d'erreur qui proviennent des aliments en digestion et non assimilés. On aurait pu songer à soumettre les animaux au jeûne avant de les sacrifier, mais cette pratique n'est pas sans inconvénient puisqu'elle rend la balance négative et aboutit à une perte de minéraux déjà fixés d'autant plus considérable que le jeûne doit être prolongé pour que le tube digestif soit entièrement vidé.

L'analyse des animaux privés de leur tube digestif ne comporte, en ce qui concerne le calcium et le magnésium, qu'une faible erreur par défaut, erreur qui reste sans doute proportionnellement constante.

Les animaux ainsi préparés ont donc été incinérés très doucement au four électrique dans des capsules en silice ; les opérations ont été menées de façon telle qu'il n'y ait, en aucun cas, combustion vive. Dans ce but, la température était maintenue assez basse pendant plusieurs heures, puis élevée lorsque tout danger de combustion se trouvait écarté. La masse était alors charbonnée jusqu'à élimination complète des goudrons.

Après refroidissement, les cendres charbonneuses étaient lavées à l'eau chlorhydrique, séchées et réincinérées, ces opérations étaient répétées jusqu'à oxydation complète des charbons, obtenue, lors de la dernière reprise, en s'aidant d'acide nitrique.

Les différents liquides de lavage, réunis dans un bécher, étaient évaporés ; le résidu repris par l'acide chlorhydrique pour insolubiliser la silice, enfin dissout dans l'acide chlorhydrique à 5 % et amené à volume connu avec de l'eau.

Les dosages de calcium et magnésium ont été effectués, avec les précautions d'usage lorsque *Ca* et *Mg* se trouvent dans la solution dans des rapports de 20 à 30 : l'oxalate calcique était précipité dans la solution fortement diluée ; la liqueur était ensuite concentrée, additionnée d'un peu d'oxalate de sodium pour précipiter le peu de calcium qui pouvait subsister ; enfin le magnésium était dosé, par la méthode décrite plus haut, au moyen de la 8-hydroxyquinoléine. Les résultats ont été rapportés à 100 gr. d'animal vivant et à 100 gr. d'animal privé de son tube digestif.

Régime teneur en <i>Mg</i> mgr. p. 100 gr.	Nombre de sujets —	Poids total vif gr. —	Poids total vidé gr. —	<i>Ca</i> % vif —	<i>Ca</i> % vidé —	<i>Mg</i> % vif —	<i>Mg</i> % vidé —	$\frac{Ca}{Mg}$ —	
55	1 ♂	198	177	0,793	0,890	0,039	0,044	20,4	} 23
55	1 ♂	225	197	0,863	0,985	0,034	0,038	25,7	
55	1 ♂	118	102	0,800	0,926	0,032	0,037	25	
55	3 ♂	234	210	0,932	1,040	0,029	0,032	32	
55	3 ♀	168	150	1,153	1,280	0,033	0,036	35,7	
100	1 ♂	204	180	0,845	0,957	0,036	0,042	23,3	
100	1 ♂	243	215	0,784	0,886	0,037	0,042	24,7	
Moyne 100		223	197	0,814	0,921	0,0365	0,042	24	
200	1 ♂	196	170	0,758	0,882	0,036	0,041	20,9	
200	1 ♂	212	197	0,866	0,932	0,039	0,041	22,9	
Moyne 200		204	183	0,812	0,907	0,0375	0,041	21,9	
200	1 ♀	158	142	—	—	0,035	0,03	—	
300	3 ♀	146	130	—	—	0,035	0,039	—	
300	2 ♂	214	192	0,930	1,036	0,033	0,036	27,8	
400	1 ♂	80	69	0,803	1,020	0,036	0,042	24,3	
500	2 ♂	68	56	0,885	1,074	0,040	0,049	21,9	
1.000	3 ♂	88	71	0,743	0,929	0,044	0,055	17	

Les chiffres sont exprimés en mgr. (*Ca* et *Mg*).

Les quelques résultats consignés dans ce tableau, représentant la composition calcico-magnésienne de 25 animaux, mettent en évidence les faits suivants :

a) La teneur en magnésium des animaux soumis à des régimes dont la teneur en *Mg* a varié de 55 mgr. à 1.000 mgr. pour 100 gr., varie entre des limites étroites : de 29 à 44 mgr. pour 100 gr. d'animal vivant, soit de 32 à 55 mgr. pour 100 gr. d'animal privé de son tube digestif.

b) La teneur en calcium, exprimée en mgr. pour 100 gr., varie peu et il est impossible de mettre en évidence un sens de variation dépendant de la teneur en *Mg* du régime.

Il convient d'ailleurs de noter que toutes les comparaisons effectuées en rapportant les chiffres à 100 gr. d'animal sont illusoirs puisque la croissance varie avec le régime étudié, et que, par conséquent, les poids atteints par des animaux de même âge sont différents. Or on sait que la composition minérale du rat varie, en fonction du temps, au cours de la croissance.

Il n'est évidemment guère plus légitime de comparer entre elles les compositions centésimales des animaux à celles d'animaux témoins de même poids et par conséquent d'âge différent.

c) Les variations du rapport $\frac{Ca}{Mg}$ sont assez caractéristiques et commandent les remarques suivantes :

1^o Entre 55 mgr. et 200 mgr. de *Mg* pour 100 gr. de régime, le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ semble osciller faiblement autour de sa valeur normale. Dans le tableau suivant figurent les chiffres relatifs à des animaux de même souche :

Régimes Teneur en <i>Mg</i> mgr. p. 100 gr.	Poids vif gr.	Poids vidé gr.	$\frac{Ca}{Mg}$	$\frac{Ca}{Mg}$ (moyenne)
55	♂ 198 ♂ 225	177 197	20,4 25,7	23
100	♂ 204 ♂ 243	180 215	23,3 24,7	24
200	♂ 196 ♂ 212	170 197	20,9 22,9	21,9

On notera d'abord que le deuxième animal, qui est, pour chacun des régimes, sacrifié 30 jours après le premier, présente toujours un rapport $\frac{Ca}{Mg}$ légèrement supérieur au premier. Ce rapport paraît donc s'élever avec le temps. D'autre part, la valeur moyenne du rapport varie peu mais se trouve légèrement plus élevée avec le régime 100 qu'avec le régime 55. Elle est légèrement plus basse au contraire avec le régime 200.

2^o Au-dessus de 200 mgr. de *Mg* dans 100 gr. de régime, le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ dans l'animal tend à baisser progressivement, ainsi qu'il ressort du tableau suivant où figurent des rats de même souche :

Régime Teneur en <i>Mg</i> mgr. p. 100 gr.	Poids vif gr.	Poids vidé gr.	$\frac{Ca}{Mg}$ (moyenne)
55	118	102	25
400 mgr.	80	69	24,3
500 mgr.	68	56	21,9
1.000 mgr.	88	71	17
55 (3 ♂)	234	210	32
300 (3 ♂)	214	192	27,8

d) Dans le tableau ci-dessous figurent les quantités fixées de *Ca* et *Mg* dans l'animal entier. Trois séries d'animaux, comparables à l'intérieur de chaque série, montrent que, pour le *Ca* : tous les régimes étudiés diminuent le calcium fixé, à l'exception du régime 100 ; et pour le *Mg* : que tous les régimes diminuent le *Mg* fixé à l'exception des régimes 100 et 200.

Régime	Teneur en <i>Mg</i> mgr. p. 100 gr.	Poids vif gr.	Poids vidé gr.	<i>Ca</i> total gr.	<i>Mg</i> total mgr.	$\frac{Ca}{Mg}$
55	{	* 198	177	1,570	78	20,4
		** 225	197	1,942	75	25,7
100	{	* 204	180	1,724	75,6	23,3
		** 243	215	1,905	90	24,7
200	{	* 196	170	1,485	70	20,9
		** 212	197	1,836	81	22,9
{	55	118	102	0,944	44	25
	400	80	69	0,642	29	24,3
	500	68	56	0,602	27,5	21,9
	1.000	88	71	0,654	38,7	17
{	55	234	210	2,181	70	32
	300	214	192	1,990	69	27,8

Tous les animaux sont des rats ♂.

Les signes * marquent des animaux comparables.

Les signes ** marquent des animaux comparables.

Ces résultats ne doivent pas être considérés comme surprenants puisque : 1° le régime 100 se montre légèrement meilleur vis-à-vis de la croissance des rats mâles et que 2° la quantité de *Mg* fixée pour 100 gr. d'animal n'augmente que faiblement, tandis que la croissance est retardée sous l'effet des régimes à teneur élevée en *Mg*.

D'ailleurs, si l'on calcule les quantités fixées de *Ca* et *Mg* pour 100 des quantités fixées par les animaux au régime à 55 mgr., et si l'on compare les chiffres obtenus aux poids relatifs des animaux, on voit que le magnésium fixé est sensiblement proportionnel aux poids jusqu'au régime « 500 » pour lequel le *Mg* fixé est de 62,5 % tandis que le poids de l'animal n'est que de 54,9. La différence s'accroît encore avec le régime 1000 pour lequel le *Mg* fixé est de 87,9 % alors que le poids de l'animal est seulement de 69,6.

Régime		$\frac{\text{Poids vidé}}{\text{Poids vidé témoin}} \times 100$	$\frac{\text{Ca tot.}}{\text{Ca tot. témoin}} \times 100$	$\frac{\text{Mg tot.}}{\text{Mg tot. tém.}} \times 100$
100	{	102	109,8	97
		109	98	120
200	{	96	94,5	90
		100	94,5	108
300		91,4	91,2	98,6
400		67,6	57,4	66
500		54,9	63,7	62,5
1.000		69,6	69,2	87,9

Quant au calcium, sa quantité fixée commence à décroître avec le régime « 200 » : 94,5 et 94,5 % contre des poids de 96 et 100 %. Le calcium fixé reste encore inférieur à la normale avec les régimes « 300 » et « 1000 » ; seule la teneur correspondant au régime « 500 » fait exception, il convient d'ailleurs de remarquer que les animaux analysés dans cette série étaient particulièrement maigres.

En conclusion :

1^o Le pourcentage du *Mg* fixé augmente légèrement dans l'animal lorsque la teneur du régime en *Mg* s'élève, mais seulement à partir d'un régime dont la richesse en *Mg* est au moins égale à 300 mgr. pour 100 gr.

Régime mgr.		Poids vidé	Ca p. 100 gr. (gr.)	Mg p. 100 gr. (gr.)	(Moyenne) Mg p. 100 gr. (gr.)
55	{	177	0,890	0,044	0,041
		197	0,985	0,038	
100	{	180	0,957	0,042	0,042
		215	0,886	0,042	
200	{	170	0,882	0,041	0,041
		197	0,932	0,041	

Régime mgr. Mg p. 100 gr.	Poids vidé	Ca p. 100 gr. (gr.)	Mg p. 100 gr. (gr.)
55	102	0,926	0,037
400	69	1,020	0,042
500	56	1,074	0,049
1.000	71	0,929	0,055
55	210	1,040	0,032
300	192	1,036	0,036

2° Le pourcentage du calcium fixé reste sensiblement constant, mais la valeur absolue de la quantité fixée par animal, décroît par rapport à l'animal normal à partir de 200 mgr. pour 100 gr. de régime.

On doit sans doute en conclure que le système osseux de l'animal n'est pas modifié, même à la dose considérable de 1 gr. de *Mg* métal, sous forme de chlorure, dans 100 gr. d'aliments.

3° Le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ est très sensiblement modifié et décroît régulièrement, à mesure que s'élève la proportion de *Mg* contenue dans le régime.

TRAVAUX CITÉS

1. LÖEB (J.). — The salts required for the development of insects. *J. of Biol. Chem.*, 1915, 23, 431.
 2. OSBORNE (T. B.) and MENDEL (L. B.). — The inorganic elements in nutrition. *J. of Biol. Chem.*, 1918, 131, 34.
 3. LEROY (J.). — Nécessité du magnésium pour la croissance de la Souris. *Compt. R. Soc. Biol.*, 1926, 94, 431.
 4. MEDES (G.). — Mg Metabolism on purified diets. *J. of Biol. Chem.*, 1926, 68, 295.
 5. GRACE MEDES and GERTRUDE HUMPHREY. — Mg content of normal Rats at different ages. *J. of Biol. Chem.*, 1927, 74, 149.
 6. TOVERUD (G.). — Composition minérale du rat nouveau-né. *J. Biol. Chem.*, 1923, 58, 592.
 7. KRUSE, ORENT and Mc COLLUM. — Studies on Mg deficiencies in animals. Symptomatology resulting from Mg deprivation. *J. of Biol. Chem.*, 1932, 96, 519.
-

TRAVAUX CONSULTÉS

1. BUCKNER (G. D.) and PETER (A. F. M.). — The mineral content of the normal white rat during growth. *J. of Biol. Chem.*, 1922, 54, 5.
2. EULER (H. V.) et RYDBOM (M.). — L'influence des sels magnésiens sur la formation de l'os et le rachitisme (Trad.). *Biochem Z.*, 1931, 241, 14.
3. EULER (H. V.) et VIRGIN (E.). — Influence des sels magnésiens sur la croissance des rats ingérant une quantité constante de carotène (Trad.). *Biochem. Z.*, 1932, 249, 393.
4. HAAG (J. R.) and LEROY PALMER. — The effect of variations in the proportion of Ca, Mg and P contained in the diet. *Journ. of Biol. Chem.*, 1928, 76, 367.
5. HÉBERT. — Toxicité des sels de Ca, Al, Mg, etc. *Bull. Soc. Chim.*, 1907, 1, 1026.
6. JOHN (J. L. St.). — Action limitative du Na sur la croissance. *J. Biol. Chem.*, 1928, 77, p. 27.
7. Mc COLLUM and ORENT. — Effects on the Rat of deprivation of Mg. *J. Biol. Chem.*, 1931, 92, XXX.

8. MARCHI (C.). — L'importance du magnésium dans la nutrition humaine et son influence sur la formation des cancers. *L'Alimentazione*, 1930, 14, 1-8 ; *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 5062.
9. MARTINI (E.). — Biochimie de la narcose magnésienne. *Boll. Soc. Ital. biol. Sper.*, 1930, 5, 946-948.
10. MELTZER (S. J.) and AUER (J.). — Physiological and pharmacological studies of magnesium salts. *Amer. Journ. Physiol.*, 1905, 14, 366-388 ; 1905, 15, 387-405 ; 1906, 16, 233-251.
11. MILLER (H. G.). — Potassium in animal nutrition. Influence of K on total excretion of Na, Cl, Ca and P. *J. Biol. Chem.*, 1926, 67, p. 71.
12. MOURIQUAND, LEULIER et ROCHE. — Magnésium et rachitisme expérimental. *Compt. R. Soc. de Biol.*, 1931, 107, 676.
13. ORENT (E.) and Mc COLLUM (E. V.). — Effects of deprivation of Mn in the rat. *J. Biol. Chem.*, 1931, 92, 651.
14. OSBORNE (T. B.) and MENDEL (L. B.). — The relation of the rate of growth to diet. *J. Biol. Chem.*, 1926, 69, 661.
15. PAGES. — Physiologie de la matière minérale du lait. Thèse Sciences, 1893-1894. Paris, Jouve, édit.
16. LEROY PALMER and KENNEDY (Cornelia). — The fundamental food requirements for the growth of the rat. II. The effect of variations in the proportion and quality of recognized nutrients. *J. of Biol. Chem.*, 1927, 3, 619 ; *J. of Biol. Chem.*, 1927, 74, 591.
17. ROBERTSON (T. B.). — The chemical basis of growth and senescence. Philadelphia and London, 1923.
18. SHERMANN and LEOD (Mac). — The Ca content of the body in relation to age, growth and food. *J. of Biol. Chem.*, 1925, 2, 429.
19. TOVERUD (C.). — The influence of diet on teeth and bones. *J. Biol. Chem.*, 1923, 24, 583.
20. VILLUIS (F.). — Le rôle antagoniste du Ca et du Mg par rapport à l'ion P_2O_5 dans le traitement du rachitisme expérimental du rat. *C. R. Soc. Biol.*, 1932, 110, 469.



CHAPITRE III

MAGNÉSIUM ET CARENCES VITAMINIQUES

Les expériences décrites au précédent chapitre amènent à considérer le magnésium comme un important facteur de croissance. Nous avons vu qu'il suffisait de réduire de 55 mgr. à 15 mgr. la teneur en *Mg* d'un régime pour diminuer la croissance du Rat d'environ 35 % pendant les 20 premiers jours.

Le magnésium ne se distingue pas, en cela, de nombreux constituants nécessaires du régime, aussi bien organiques que minéraux.

En effet, la croissance des organismes se trouve limitée par celui des aliments qui se trouve en moindre quantité dans la ration. Nous sommes ici en présence de la loi du minimum clairement établie pour les constituants minéraux du milieu nutritif des végétaux et vérifiée par de nombreux travaux en nutrition animale à propos des acides aminés [Mc COLLUM, SIMMONDS, PARSONS, HART, STEENBOCK, etc. (1)]. Cette loi a été étendue à divers constituants minéraux du régime par OSBORNE et MENDEL (2) (*K*, *Ca*, *Na*, *P*). Ces auteurs ont d'ailleurs noté que la réduction de croissance paraissait être la seule manifestation visible du défaut d'un constituant minéral. Les phénomènes que j'ai pu observer en réduisant la ration magnésienne confirment et vérifient la loi du minimum qui doit être étendue à cet élément comme il était légitime de le supposer.

Le magnésium, par conséquent, doit être considéré comme facteur de croissance au même titre que toutes les autres matières minérales indispensables de la ration.

Cependant mes expériences sont un peu plus instructives puisqu'elles ont montré que les rats carencés en magnésium ne subis-

(1) Nombreuses publications au *J. of Biol. Chem.*

(2) *Loc. cit.*

sent pas seulement une réduction de croissance mais présentent, en outre, des accidents caractéristiques : convulsions nerveuses rappelant les crises de la polynévrite provoquée par la carence en vitamine *B* ; infection des organes génitaux, priapisme, infection oculaire, symptômes rappelant la xérophtalmie et les accidents de la carence en vitamine *A*.

Ces considérations m'ont amené à étudier la résistance aux carences vitaminiques des animaux soumis à des régimes différemment magnésiés.

Des expériences, autour desquelles il fut fait quelque bruit, paraissaient d'ailleurs attribuer un rôle considérable au magnésium au cours de ces phénomènes de carence. DELBET et PALIOS [1 et 2] publiaient en effet successivement que le magnésium administré par la voie hypodermique ou par la voie digestive, à l'état de chlorure, augmente la survie de la Souris soumise à un régime carencé en toutes les vitamines ; puis, que le même métal, administré au Cobaye scorbutique, prolonge également la survie de l'animal.

I. — En ce qui concerne la carence totale, DELBET et PALIOS, pour mettre en évidence le rôle du magnésium, constituèrent leur régime carencé de la façon suivante :

Caséine purifiée.....	13
Huile d'arachide	15
Fécule	57
Papier	7
Sels (mélange de Mc COLLUM moins le SO^4Mg).....	8

Six souris ont été alimentées avec ce régime, partagées en deux lots de trois individus dont le premier servait de témoin. Les trois souris du deuxième lot recevaient, en plus du régime témoin et jusqu'au 9^e jour, *per os*, une quantité non indiquée de chlorure de magnésium, puis, en raison du mauvais goût de la ration obtenue, par la voie hypodermique, environ 1 mgr. 4 de *Mg* sous forme de chlorure avec des traces de bromure, fluorure et iodure ; enfin une quantité moitié moindre de *Mg*, soit 0 mgr. 7 par jour.

La survie des souris témoins fut trouvée égale, en moyenne, à 19 j. 4. La survie des souris magnésiées fut trouvée égale en moyenne à 28 j.

Il semblait donc que le magnésium eût très sensiblement augmenté la résistance des souris à la carence vitaminique totale.

Mais cette expérience appelle les remarques suivantes :

1° Le nombre très restreint des animaux en expérience ne permet pas d'éliminer les différences individuelles parfois considérables.

2° La survie, utilisée comme mesure, est sujette à des variations individuelles très étendues et, en aucun cas, ne peut être considérée, à elle seule, comme caractéristique.

3° On a évité d'introduire du magnésium dans le régime témoin et nous avons vu que la carence magnésienne est susceptible de provoquer de graves accidents, même si le régime est par ailleurs bien équilibré. Il est vrai que la quantité de *Mg* présente dans la ration devait être encore appréciable. On peut l'évaluer approximativement, en effet, en tenant compte d'analyses personnelles aux valeurs suivantes :

Caséine	13	gr. apportant 3 mgr. 77 de <i>Mg</i>
Fécule	57	gr. — 2 mgr. 68 de <i>Mg</i>
Lactate <i>Ca</i>	1,3	gr. — 4 mgr. 55
Total.....		11 mgr.

Soit, au total, une quantité, pour 100 gr. de ration, très inférieure à celle qui est requise pour le développement normal du Rat. Toutefois, dans l'ignorance des besoins de la Souris, il est presque impossible de conclure.

Il est cependant probable que la magnésiation du régime témoin est subnormale : nous savons que cela peut entraîner des conditions physiologiques défectueuses et il est bien évident, dans ces conditions, que les animaux doivent se trouver moins résistants à toute déficience alimentaire, en particulier aux carences vitaminiques dont l'effet s'ajoute à celui de la carence magnésienne.

4° Il semble bien, en effet, que les animaux témoins de DELBET et PALIOS soient morts avant de présenter les signes caractéristiques des carences vitaminiques *A* et *B*, qui sont les seules à envisager ici. Les auteurs n'en signalent d'ailleurs pas l'apparition.

II. — Les mêmes auteurs étudièrent l'action du chlorure de magnésium sur des cobayes scorbutiques.

Leur régime privé de vitamine *C* est le suivant :

Farine de haricots blancs cuits	83
Levure de bière granulée	3
Beurre	5
Lactate de <i>Ca</i>	5
<i>ClNa</i>	1,5
Papier	2,5

Six cobayes témoins ont reçu ce régime et ont présenté une survie de 54 jours.

Cinq cobayes ont reçu le même régime et, pendant les 7 premiers jours, en injection hypodermique, 7 mgr. de *Mg* par jour sous forme de chlorure, puis, *per os*, 70 mgr. de *Mg* sous la même forme chlorurée. La survie de ces cinq animaux fut de 82 jours.

La teneur en *Mg* du régime témoin est ici appréciable, j'ai pu la chiffrer, d'après les valeurs moyennes de quelques analyses, à la valeur de 96 mgr. 5 se répartissant ainsi :

Farine de haricots blancs (HEUDEBERT)	83 gr.	<i>Mg</i> : 69 mgr. 3
Levure de bière	3 gr.	9 mgr. 72
Beurre	5 gr.	0 mgr.
Lactate de <i>Ca</i>	5 gr.	17 mgr. 50
		96 mgr. 52

Aucune étude n'ayant porté sur les besoins normaux en magnésium du Cobaye, rien ne permet de dire si cette teneur est normale, trop faible, ou amplement suffisante. Cependant on doit remarquer que la teneur en *Ca* d'un tel régime est d'environ 900 mgr. pour 100 gr., se répartissant ainsi :

Farine de haricots blancs	83 gr.	<i>Ca</i> : 68 mgr. 9
Levure de bière	3 gr.	3 mgr. 6
Beurre	5 gr.	0 mgr.
Lactate de <i>Ca</i>	5 gr.	800 mgr.
		902 mgr. 5

Le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ est donc égal à environ 9,4.

Cette valeur est comprise dans la limite des rapports convenables pour le Rat (10 à 6) ; il est donc très probable que le régime utilisé se trouve bien équilibré, quoique très riche en calcium et magnésium.

Les différences de survie ne paraissent dès lors pas pouvoir s'expliquer uniquement par un défaut de magnésium dans le régime témoin, comme on doit le craindre dans l'expérience précédente.

Recherches personnelles.

I. — CARENCE EN VITAMINE A

La carence en vitamine A, ou facteur liposoluble de croissance, se traduit, chez le jeune Rat, par un ralentissement progressif de la croissance, suivi d'une chute de poids assez rapide. L'allure générale

de la courbe des poids, en fonction du temps, est celle d'une courbe en cloche. Le poids maximum est atteint à la suite d'une période de durée variable qui est généralement de l'ordre de quarante jours pour des animaux mis en expérience au poids d'une cinquantaine de grammes.

Une phase critique commence alors pour l'animal dont le poids peut osciller pendant quelques jours autour d'une valeur moyenne ; la courbe des poids présente un plateau plus ou moins net. C'est généralement au cours de cette phase que les accidents tenus pour caractéristiques de la carence apparaissent. Une xérophtalmie, opacification de la cornée évoluant jusqu'à la perte complète de la vision, affection cependant parfois absente, est considérée comme spécifique. La kératinisation du vagin chez les femelles doit être rapprochée des précédents symptômes.

D'ailleurs les rats carencés en *A* sont facilement sujets à des infections variées affectant les organes génitaux et les voies respiratoires.

La période critique se termine, sans transition bien nette, par une phase ultime au cours de laquelle se poursuit une chute de poids assez rapide et la mort survient après une diminution de celui-ci d'environ 30 %.

Remarquons que le poids maximum et les accidents peuvent être atteints — comme il est dit plus haut — au bout d'un temps d'expérience assez variable, mais pourtant voisin pour des sujets de même souche. On attribue généralement ces différences aux réserves vitaminiques de l'animal au début de l'expérience.

RÉGIME CARENCÉ EN FACTEUR *A*.

Le régime utilisé est celui dont la composition a été indiquée plus haut (p. 52).

Caséine.....	17 gr.	Sucre	20 gr.
Dextrine	5 gr.	Levure	4 gr.
Fécule	28 gr.	Papier filtre	7 gr.
Huile d'arachide	15 gr.	Sels	4 gr.

Les constituants susceptibles de renfermer du facteur *A* ont subi une purification préalable, ce sont l'huile d'arachide et la caséine.

PURIFICATIONS.

a) *Huile d'arachide*. — La purification est effectuée par oxydation. Celle-ci est réalisée par un courant d'air barbotant dans l'huile maintenue pendant quatre heures à la température de 140°.

b) *Caséine*. — Ce produit est privé de son facteur A par une délipidation qui entraîne les produits liposolubles. Cette délipidation a toujours été menée par digestion alcoolique à chaud dans un appareil métallique du genre Soxhlet qui permet le traitement d'un à deux kilos de matière. L'extraction, poursuivie au moins six heures, fournit, après séchage à l'air libre, puis à l'étuve à 50°, un produit que l'épreuve physiologique a toujours montré pratiquement exempt de facteur A.

Les différents régimes constitués pour l'étude du magnésium dans la carence en A ont été obtenus de la façon suivante :

- 1° en supprimant le sulfate de magnésium du mélange salin ;
on obtient alors un régime carencé titrant 30 mgr. de Mg pour 100 gr. ;
- 2° en ajoutant à ce régime des quantités variées d'un sel magnésien ;
- 3° en ajoutant au régime carencé normal des quantités convenables de chlorure ou de lactate de magnésium.

L'étude d'un régime a toujours été poursuivie en comparaison avec un régime témoin de telle façon que l'on pût éliminer les différences propres aux souches d'animaux étudiés. Ceux-ci ont toujours été choisis aussi comparables que possible et mis en expérience au poids moyen de 60 gr.

Sept régimes, correspondant à sept teneurs différentes en magnésium, ont été étudiés. Ces teneurs étaient : 30 mgr., 45 mgr., 55 mgr., 70 mgr., 95 mgr., 118 mgr. et 300 mgr. pour 100 gr. de régime.

Les tableaux ci-après résument les caractéristiques de l'évolution de la carence obtenue dans les différents cas :

TABLEAU 1. — *Caractères de la carence en A chez les rats mâles dont le régime carencé présente des teneurs variées en M g.*

No de expérience	Teneur en Mg des régimes p. 100 gr. mgr.	Poids moyen des rats au début de l'expérience gr.	Survie en jours	Date à laquelle le poids max. est atteint (jour)	Poids maxima atteints gr.	$\frac{\text{Pds à la mort}}{\text{Pds max. atteint}} \times 100$
1	30	65	55	31,5	93,5	65
2	{ 45 (chlorure)	63	40,5	30	92,5	69
3	{ 70 (chlorure)	65	55	40,5	74	77
4	{ 95 (chlorure)	55,5	48,5	32	81,5	75
5	{ 118 (chlorure)	54,7	48,3	31	92	69
6	30	53,3	86	54	133	66
7	{ 70 (lactate)	53	82	51	135	67
8 (1)	{ 55 (sulfate)	48	58	51	97	73
9 (2)	{ 300 (chlorure)	48	61	48	89	78

(Le tableau comporte 3 séries d'animaux comparables à l'intérieur d'une même série. Les chiffres représentent les moyennes calculées sur au moins trois animaux.)

Les tableaux 1 et 2 concernent respectivement les mâles et les femelles.

Trois séries d'expériences ont été effectuées :

Série I : Expériences Nos 1, 2, 3, 4, 5.

Série II : — Nos 6 et 7.

Série III : — Nos 8 et 9.

Les animaux sont comparables à l'intérieur d'une même série ; en effet les différents groupes soumis aux régimes ont été formés en répartissant également les individus issus de portées différentes, mais provenant du même élevage.

(1) Moyennes de 6 sujets.

(2) Moyennes de 6 sujets.

TABLEAU 2. — *Caractères de la carence en A chez les rats femelles dont le régime carencé présente des teneurs variées en Mg.*

N ^o de l'expérience	Teneur en Mg des régimes p. 100 gr. mgr.	Poids moyen des rats au début de l'expérience gr.	Survie en jours	Date à laquelle le poids max. est atteint (jour)	Poids maxima atteints gr.	$\frac{\text{Pds à la mort}}{\text{Pds max. atteint}} \times 100$
1	30	53,5	51	30	81,5	65
2	45 (chlorure)	62	46	31,7	78	78
3	70 (chlorure)	61,5	49	31,5	88,5	82
4	95 (chlorure)	61	52	30	79,3	73
5	118 (chlorure)	57	49	30	83,7	70
6	30	51	85	41	120	76
7	70 (lactate)	48	80	54	109	73

(Le tableau comporte deux séries d'animaux comparables à l'intérieur d'une même série. Les chiffres représentent les moyennes calculées sur au moins trois animaux.)

EXAMEN DES RÉSULTATS.

Série I. — Les régimes privés de facteur A titrant de 30 mgr. de Mg pour 100 à 118 Mg pour 100 gr. ont provoqué des carences sinon tout à fait identiques du moins très voisines. Les moyennes calculées pour les principales caractéristiques sont en général voisines, il n'y a pas de sens de variation qui pût être mis en parallèle avec la teneur du régime en magnésium.

a) *Survie.* — 1. MALES : De 40,5 à 55 jours ; minimum pour 45 mgr., maximum pour 30 et 70.

2. FEMELLES : 46 à 52 jours ; minimum pour 45 mgr., maximum pour 95 mgr.

b) *Début de la chute de poids.* — Ce phénomène intervient :

1. POUR LES MALES : du 30^e au 40^e jour 1/2, minimum pour 45 mgr., maximum pour 70 mgr.

2. POUR LES FEMELLES : du 30^e au 31^e jour 7, c'est-à-dire sensiblement à la même date.

c) *Poids maxima atteints*. — 1. MALES : de 74 gr. à 93 gr. 5. Le minimum se rapportant au régime à 70 mgr. et le maximum au régime à 30 mgr.

2. FEMELLES : De 78 à 88 gr. 5. Le minimum se rapportant au régime à 45 mgr. et le maximum au régime à 70 mgr.

d) $\left[\frac{\text{Poids à la mort}}{\text{Poids maximum atteint}} \times 100 \right]$. — 1. MALES : De 65 % à 77 %. Le minimum correspondant au régime à 30 mgr. et le maximum au régime à 70 mgr.

2. FEMELLES : De 65 % à 82 %. Le minimum et le maximum se rapportent aux mêmes régimes : 30 mgr. et 70 mgr.

Seul le régime titrant 70 mgr. de *Mg* pour 100 gr. se distingue légèrement dans cette série puisqu'il a fourni les chiffres les plus élevés pour la survie, la date de chute de poids, et le coefficient $\left[\frac{\text{Poids mort}}{\text{Poids max.}} \times 100 \right]$ relatifs aux mâles ainsi que les chiffres les plus élevés pour le poids maximum atteint et le coefficient $\left[\frac{\text{Poids mort}}{\text{Poids maximum}} \times 100 \right]$ relatifs aux femelles.

Série II. — Les expériences de cette série permettent de comparer le régime titrant 30 mgr. de *Mg* pour 100 gr. au régime titrant 70 mgr. Les différentes grandeurs caractéristiques de la carence sont tout à fait comparables. Il paraîtrait donc illusoire de considérer comme démonstratifs les optima notés dans la série I pour le régime à 70 mgr.

Série III. — Les deux groupes de cette série sont alimentés avec des régimes carencés titrant 55 mgr. de *Mg* pour 100 gr. (teneur normale) et 300 mgr., chiffre correspondant à une très importante magnésiation. Les caractéristiques sont très voisines ; la survie sensiblement égale : 58 et 61 jours, de même que la date du début de chute de poids : 51^e et 48^e jour. Le poids maximum atteint est plus faible pour le régime à 300 mgr. (89 gr. contre 97) et ce résultat est d'accord avec les expériences du chapitre précédent (Un régime renfermant 300 mgr. de *Mg* pour 100 gr. assurant une crois-

sance subnormale). L'indice $\left[\frac{\text{Poids à la mort}}{\text{Poids maximum}} \times 100 \right]$, est respectivement de 73 % et 78 %.

Il semble résulter de l'ensemble de ces essais que cet indice est toujours plus élevé lorsque le poids maximum atteint est lui-même moins considérable.

Enfin, remarquons que la période de croissance positive paraît être la seule phase de la carence en *A* qui fût en liaison avec la teneur en *Mg* du régime : Si l'on construit sur le même graphique les courbes moyennes des mâles soumis aux régimes 30 et 70, on note que la croissance des animaux au régime 30 est d'abord inférieure à celle des animaux au régime 70. Cependant la différence s'annule complètement à partir du 40^e jour et les deux courbes se superposent ensuite presque exactement.

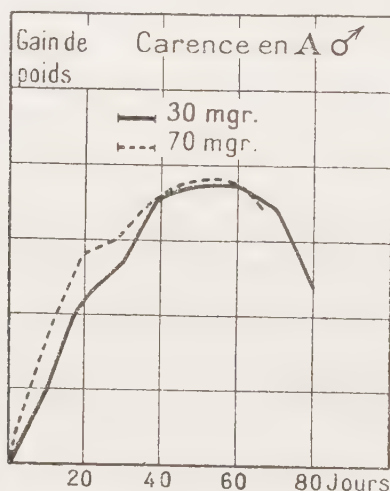


Fig. 20.

Un tel résultat est conforme à ceux qui sont exposés au précédent chapitre ; la diminution du *Mg* ingéré ne se fait sentir que pendant le premier mois d'expérience. L'expérience montre aussi que, dès que la carence en *A* intervient, les animaux se conduisent de la même façon, quelle que soit leur ration magnésienne.

La même notion se dégage de la comparaison entre la carence produite par un régime titrant 55 mgr. de *Mg* pour 100 et un régime titrant 300 mgr.

On a déjà noté que les survies sont du même ordre : 58 et 61 jours. Les poids maxima moyens sont : 97 gr. et 89 gr. La toxicité relative du chlorure de magnésium intervient donc ici comme facteur limitant, bien que le retard de croissance imputable au magnésium fût beaucoup plus sensible au cours des premiers jours d'expérience (du 1^{er} au 20^e jour par exemple). C'est ce qui est très visible sur le graphique ci-dessus où figurent les courbes moyennes dans leur partie ascensionnelle (1).

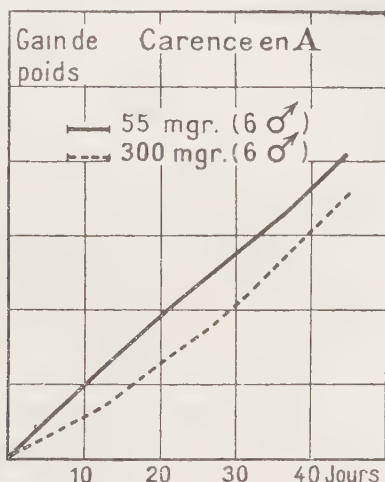


Fig. 21.

II. — CARENCE EN VITAMINES B

L'animal réactif habituellement utilisé pour l'étude de cette carence est le Pigeon. Le jeune Rat pourtant est également très sensible à la carence en vitamines B. Plusieurs auteurs l'ont utilisé dans leurs recherches.

C'est à cette espèce qu'il fallait ici s'adresser, pour l'étude du magnésium et de son influence possible sur les phénomènes de carence en B, puisque les besoins magnésiens de cet animal sont connus tandis que les besoins des autres espèces, en particulier ceux du Pigeon, restent ignorés.

(1) Ces courbes sont arrêtées au 45^e jour, en raison des différences individuelles considérables qui enlèveraient plus tard toute signification aux moyennes.

RÉGIME UTILISÉ.

Le régime utilisé pour ces recherches fut un régime déduit du régime ordinaire, déjà décrit, où la levure de bière était supprimée. Une première formule fut la suivante :

Caséine.....	18 gr.
Huile	15 gr.
Dextrine	8 gr.
Saccharose.....	20 gr.
Fécule	28 gr.
Papier	7 gr.
Sels	4 gr.
	100 gr.

La caséine utilisée était purifiée à l'alcool comme page 92. Ce régime présente une teneur en glucides de 56 %. Sa teneur en magnésium est de 40 mgr. pour 100 gr. Un régime plus riche en magnésium était obtenu en ajoutant du chlorure de magnésium en quantité telle que son titre devint : 240 mgr. pour 100 gr.

Une expérience fut réalisée avec les régimes ainsi constitués, mais les besoins, et partant l'épuisement des réserves de vitamines *B* de l'organisme, dépendant, comme l'ont montré M^{me} RANDOIN et SIMONNET [3-5] de la richesse de la ration en glucides, les expériences ultérieures furent réalisées avec des régimes légèrement différents et présentant une teneur de 64 % en glucides :

Caséine.....	17		
Huile	8		
Saccharose.....	20	Saccharose	20
Dextrine	16	Dextrine	16
Amidon	28	Amidon	28
Papier	7		64
Sels	4		
	100		

Par addition de quantités convenables de chlorure de magnésium, il était constitué :

- 1° un régime titrant 40 mgr. de *Mg* p. 100 gr.
 2° — 240 mgr. —

Dans tous les cas les animaux recevaient les vitamines *A* et *D* sous forme de 2 gouttes d'huile de foie de morue tous les deux jours.

Les régimes ainsi établis ont provoqué, chez les jeunes rats mis en

expérience au poids moyen de 45 gr. environ, les symptômes suivants : a) arrêt de la croissance et chute de poids de l'animal à partir d'une date plus ou moins éloignée de la mise en expérience, mais qui se place en moyenne au douzième jour, b) à partir de ce moment, la chute de poids se poursuit et les animaux meurent après avoir perdu très sensiblement 30 % de leur poids maximum ; c) la survie est, en moyenne, de 27 jours, avec des écarts individuels plus ou moins importants. Dans presque tous les cas, les animaux, devenus misérables d'aspect, souffrent pendant quelques jours d'accès de contractures toniques et cloniques, surtout des membres postérieurs. Les animaux succombent parfois à la première de ces crises. En d'autres cas, celles-ci se prolongent pendant plusieurs jours. Toujours les sujets sont extrêmement sensibles ; ils réagissent fortement au toucher. Ces accidents, qui sont à rapprocher de ceux que présentent les oiseaux dans les mêmes circonstances, sont tout aussi caractéristiques et spectaculaires.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les résultats de quatre expériences exécutées sur quatre lots d'animaux d'origines différentes sont consignés dans le tableau suivant.

MAGNÉSIUM ET CARENCE EN VITAMINES B.

Régime normal à 56 % de glucides.

	Nombre de rats en expérience	Teneur en Mg du régime (mgr. p. 100 gr.)	Poids moyen des rats au début (gr.)	Survie (jours)	Date de chute de poids	Poids max. (gr.)	Poids mort (gr.)	Poids mort Poids max. $\times 100$
I	{ 6	40	44	21	10,8	47,8	37,5	78,4
	{ 7	240	44	17,8	7	47,7	37,3	78,2

Régime à 64 % de glucides.

II	{ 6	40	47	31	12,3	55,8	37,8	67,7
	{ 6	240	47	24,5	13,5	51,3	37,5	73,1
III	{ 3	40	39	26,7	12,3	47,3	32	67,6
	{ 3	240	37	29,7	13	46	30,7	66,6
IV	{ 3	40	45	30,2	13,3	58	38,3	66
	{ 4	240	45	33,2	13,5	58,7	39,2	65,1
Moyennes	{	40	43,7	27,2	12,1	52,2	36,4	69,9
	{	240	43,2	26,3	11,7	51	36,1	71

Les mêmes grandeurs qui avaient servi à caractériser la carence en vitamine A ont été notées suivant la même disposition.

Dans chacune des expériences on a comparé des animaux alimentés avec un régime titrant 40 mgr. de *Mg* pour 100 gr. et d'autres recevant un régime en titrant 240 mgr. pour 100 gr.

Les teneurs choisies, 40 mgr. et 240 mgr. pour 100 gr. représentent des magnésiations subnormales pour la première, dépassent largement les besoins normaux pour la seconde.

A. — *Survie* : a) On note, au premier examen, que l'expérience effectuée avec le régime à 56 % de glucides est celle qui a déterminé dans les deux cas (40 et 240 mgr. pour 100 gr. les survies les plus courtes : 21 et 18 jours, la moyenne générale étant sensiblement 27 jours. Ce résultat est inattendu puisque, malgré une faible différence de teneur en glucides [de 6 %], le régime alimentaire à 56 % de glucides doit, d'après les travaux de M^{me} RANDOIN, épuiser moins rapidement les réserves vitaminiques de l'animal que le régime à 64 % de glucides.

b) Dans deux expériences, la survie relative au régime le plus magnésié a été inférieure à la survie relative au régime le moins magnésié. C'est le contraire qui s'est produit dans les deux autres expériences. La moyenne générale est d'ailleurs au bénéfice du régime le moins riche en magnésium, avec environ 1 jour de différence.

B. — La date à laquelle les animaux cessent de croître est trop sujette aux variations individuelles pour qu'il soit utile de s'y arrêter. La moyenne générale montre que les animaux cessent de croître sensiblement en même temps, les plus magnésiés cependant un peu plus tôt.

C. — Les mêmes remarques peuvent s'appliquer au poids maximum atteint par les jeunes rats carencés. Les chiffres moyens sont sensiblement égaux, les animaux au régime riche en magnésium se tiennent pourtant légèrement en dessous des autres.

D. — Le poids des animaux au moment de leur mort paraît dépendre directement de leur poids au début de l'expérience, il ne semble pas influencé par la magnésiation du régime.

E. — Le coefficient $\left[\frac{\text{Poids à la mort}}{\text{Poids maximum}} \times 100 \right]$ ne subit, apparem-

ment, aucune variation régulière, il est pourtant très légèrement plus élevé en moyenne pour les animaux ayant reçu le régime titrant 240 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

CONCLUSIONS.

En résumé, les phénomènes de la carence en vitamines *B* n'ont pas subi de modification appréciable lorsque l'on a fait passer la teneur en magnésium de la ration de 40 mgr. à 240 mgr. pour 100 gr. *Le magnésium, ingéré en quantité considérable, est sans action sur la carence en vitamines B.*

La teneur en *Mg* du régime le moins magnésidé a été établie de telle sorte que celui-ci contient suffisamment du métal pour ne pas superposer la carence magnésienne à la carence vitaminique. Il semble en effet évident que la superposition des deux carences doit aboutir à des accidents plus considérables ; en particulier la survie doit être considérablement réduite ; mais on ne saurait, devant de tels résultats, affirmer qu'un lien existe entre magnésium et vitamine. La teneur adoptée (40 mgr. pour 100 gr.) est légèrement inférieure à la teneur correspondant aux besoins normaux du Rat ; la teneur de l'autre régime est surabondante.

Les résultats obtenus montrent que les accidents de la carence ne sont pas modifiés par un apport supplémentaire de *Mg* (1).

III. — CARENCE TOTALE

L'espèce animale utilisée comme réactif est insensible à la carence en vitamine *C* ; le Rat est en effet rebelle au scorbut.

D'autre part, la carence en vitamine *D* ne se traduit par le rachitisme expérimental que si le régime alimentaire présente, en même temps, un déséquilibre du rapport *P/Ca*. Les seuls accidents possibles, si l'on supprime toutes les vitamines du régime artificiel sont donc ceux des carences en *A* et *B* — à moins que les variations de teneur en *Mg* n'entraînent des troubles de l'ossification.

(1) Les chiffres consignés dans le tableau p. 99 montrent que la survie, sujette d'ailleurs à des variations individuelles étendues, est en moyenne relativement stable à l'intérieur d'un même groupe d'animaux de même souche (I, II, III et IV). D'un groupe à l'autre, la survie est susceptible de variations assez grandes (18 jours à 33 jours).

RÉGIME UTILISÉ.

Caséine purifiée	18
Saccharose.....	20
Amidon	28
Dextrine	8
Huile privée de facteur A	15
Papier	7
Sels	4
	100

Le régime utilisé est un régime dérivé du régime normal, par suppression de la levure de bière. La caséine est privée de facteurs A et B par extraction alcoolique comme indiqué à propos de la carence en A. L'huile d'arachide est privée de facteur A par oxydation à 140°.

Le régime, ainsi constitué, présentait une teneur de 40 mgr. de *Mg* pour 100 gr. Il a servi de référence à un régime identique, additionné de chlorure de magnésium et qui titrait 240 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

Deux séries d'animaux, comparables à l'intérieur d'une même série, ont été partagées, chacune, en deux groupes recevant respectivement le régime à 40 mgr et le régime à 240 mgr. Tous ces animaux sont morts entre le 35^e et le 50^e jour, après des crises de contracture et d'hyperesthésie caractéristiques de la carence en B. Aucun animal n'a présenté les symptômes xérophtalmiques de la carence en A.

EXAMEN DES RÉSULTATS.

Série I

La première série, composée de deux groupes de 10 femelles, donne lieu aux observations suivantes (1) :

A. *Survie*. — La survie des animaux mis au régime 2 (surmagnésié) est nettement inférieure à la survie de ceux qui reçoivent le régime 1 (à 40 mgr.) : 35 jours 1/2 contre 44 jours.

B. *Date de la chute de poids*. — La perte de poids commence plus tôt avec le régime 2 qu'avec le régime 1 : le 21^e jour au lieu du 25^e j. 1/2.

(1) Voir le tableau p. 104.

C. *Poids maximum.* — Le poids maximum atteint avec le régime 2 est inférieur à celui qui est atteint avec le régime 1. En chiffres ronds : 50 gr. contre 58 gr. 5.

D. *Poids à la mort.* — Le poids moyen des animaux à leur mort est plus faible avec le régime 2 qu'avec le régime 1 (37 gr. contre 40 gr. 4).

$$\text{E. Coefficient} \left[\frac{\text{Poids à la mort}}{\text{Poids maximum}} \times 100. \right]$$

Ce coefficient est supérieur dans le cas du régime 2 à sa valeur relative au régime 1 (74,4 contre 69,1).

CONCLUSIONS.

De cet ensemble de résultats on doit conclure que les animaux soumis au régime le plus riche en magnésium ont été plus éprouvés que les animaux recevant le régime le moins magnésié.

Série II

La deuxième série, composée de deux groupes de quatre mâles, ne montre aucune différence, ni dans la survie, ni dans la date du début de chute de poids qui sont identiques dans les deux groupes.

Les moyennes relatives aux poids maxima et aux poids au moment de la mort sont toutefois plus faibles dans le groupe 2 (régime à 240 mgr.) que dans le groupe 1 (régime à 40 mgr.).

Le coefficient $\left[\frac{\text{Poids à la mort}}{\text{Poids maximum}} \times 100 \right]$ est sensiblement égal dans les deux groupes.

CONCLUSIONS.

Tandis que les mâles se sont comportés sensiblement de la même manière avec les deux régimes carencés, les femelles ont nettement plus souffert du régime carencé riche en magnésium que du régime faiblement magnésié.

En dehors d'une action toxique du magnésium un peu plus marquée, à dose égale, chez les femelles que chez les mâles — phénomène déjà observé en régime vitaminé au chapitre II — on ne constate aucune action propre de ce métal sur les phénomènes de carence.

No de l'expé- rience	Nombre de rats	Teneur du rég. en Mg (mgr. p. 100 gr.)	Poids moyen au début (gr.)	Survie (jours)	Date de la chute de poids (jour)	Poids maximum (gr.)	Poids mort (gr.)	$\frac{\text{Pds mort}}{\text{Pds max.}} \times 100$
I {	1	10 ♀	40	46	44	25 ^e 5	58,4	40,4
I {	2	10 ♀	240	45,6	35,6	21 ^e	49,7	37
II {	1	4 ♂	40	50	35	22 ^e	55,5	44
II {	2	4 ♂	240	49,5	35	22 ^e	52	40

D'ailleurs, la carence totale se réduit, ainsi qu'il a été dit plus haut, aux carences en *A* et *B* : or nous savions déjà, par les expériences précédentes, qu'un supplément de magnésium est sans action sur l'évolution de ces carences simples. *Le magnésium est également sans action sur la carence vitaminique totale* (1).

(1) Les survies observées dans les expériences de carence totale sont supérieures à celles de la carence en *B*. Ce résultat, *à priori* surprenant, ne paraît devoir être attribué qu'aux différences de réserves vitaminiques des animaux — qui sont de souches différentes.

TRAVAUX CITÉS

1. DELBET (P.) et PALIOS. — Action du chlorure de magnésium sur les cobayes en carence scorbutique. *C. R. Soc. biol.*, 1928, 98, 1534-1535.
 2. — Carence et magnésium. *C. R. Soc. biol.*, 1928, 99, 390-392.
 3. RANDOIN (Mme L.) et SIMONNET (H.). — Influence de la nature et de la quantité des glucides présents dans une ration privée de facteur B sur la précocité de l'apparition des accidents de la polynévrite aviaire. *C. R. Ac. Sc.*, 1923, 177, 903.
 4. — Le problème alimentaire envisagé au point de vue des rapports existant entre les substances élémentaires fondamentales et les substances énergétiques. *C. R. Ac. Sc.*, 1924, 178, 963.
 5. — Croissance et entretien du Rat soumis à un régime artificiel privé à la fois de facteur B et de glucides. *C. R. Ac. Sc.*, 1924, 179, 1219.
-

TRAVAUX CONSULTÉS

1. MOURIQUAND, LEULIER et ROCHE. — Magnésium et rachitisme expérimental. *C. R. Soc. biol.*, 1931, 107, 676.
2. ROGOZINSKI (F.) et GLOWCZYNSKI (Zb.). — Sur le rachitisme expérimental. L'influence des sels de magnésium. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1935, 17, 88-95.



CHAPITRE IV

MAGNÉSIUM ET UTILISATION DES GLUCIDES

Le magnésium entre, pour une part, dans la constitution de tous les tissus et de toutes les humeurs. Nous savons que sa présence n'y est pas fortuite ; nous avons vu (1) que la teneur de l'organisme animal en cet élément est remarquablement stable et qu'il est très difficile de la faire varier. Bien plus, la suppression, même partielle, du magnésium dans le régime alimentaire se traduit par des accidents graves.

Ce métal doit donc être considéré comme un aliment nécessaire dont l'apport sert évidemment à combler les pertes de l'organisme ; mais il est non moins certain que le magnésium n'a pas chez les êtres vivants qu'une destinée seulement passive. Une certaine quantité du métal absorbé joue aussi un rôle dans la cinétique du chimisme vital.

Il n'est pas douteux, en effet, que le magnésium n'intervienne à différents stades du métabolisme animal. Son rôle est établi de façon indubitable dans maints processus où il se conduit soit comme simple catalyseur, soit comme composant de combinaisons transitoires. Il est l'activateur de ferments tels que la sucrase [1, 2 et 3], la phosphatase et la cozymase d'Euler [4-5]. Il doit être considéré comme le coferment de la « fermentation lactique » dans le muscle, ainsi que l'a montré LOHMANN [6-8].

Dans cette énumération, on peut remarquer que le magnésium se conduit comme agent nécessaire de l'évolution biochimique des glucides au cours de trois processus fermentaires capitaux et nettement différents.

En ce qui concerne l'organisme animal, l'élément qui nous intéresse est donc l'activateur, au moins, de deux ferments : la phosphatase et la diastase de la « fermentation lactique » dans le muscle.

(1) Chap. II.

Impressionné par les différentes circonstances dans lesquelles le magnésium intervient au cours de l'évolution des glucides, je me suis proposé de rechercher s'il n'était pas possible de mettre en évidence le rôle de cet élément au cours du métabolisme des matières glucidiques alimentaires chez l'animal.

Déjà P. MANCEAU avait montré que le magnésium favorise l'utilisation de l'aliment sucré offert aux champignons microscopiques [9].

Les expériences de nutrition animale étaient délicates à effectuer. Les considérations suivantes ont permis de les réaliser. Si l'on admet l'hypothèse suivant laquelle le magnésium est nécessaire à l'élaboration des sucres, on peut évidemment imaginer différents modes d'intervention du métal. Parmi les processus admissibles, certains impliquent la nécessité d'un rapport convenable entre le magnésium et les glucides. C'est le cas en particulier de la formation éventuelle de composés transitoires.

Il résulterait de telles circonstances que plus la ration est riche en glucides, plus il faut de magnésium pour les métaboliser avec le même rendement.

Autrement dit, des régimes à teneurs variées en glucides doivent, à valeur énergétique égale, réclamer des teneurs différentes en magnésium pour assurer à l'animal des croissances égales. Ou encore, des régimes isodynams à teneurs en glucides variées et de richesse différente en magnésium doivent assurer des croissances différentes qui permettent d'effectuer des comparaisons.

L'animal utilisé pour ces recherches fut le Rat blanc dont les besoins en magnésium ont été au préalable établis (1).

RÉGIMES.

Pour établir la composition des régimes alimentaires, la répartition des constituants lipidiques et glucidiques du régime normalement utilisé a été modifiée. Le régime courant avait la composition suivante :

Caséine	17 gr.	(Protides : 17 %)
Dextrine	5 gr.	} Glucides : 53 %
Fécule	28 gr.	
Saccharose	20 gr.	
Huile d'arachide	15 gr.	(Lipides : 15 %)
Levure sèche	4 gr.	
Sels	4 gr.	
Papier	7 gr.	(Aliment encombrant : 7 %)
		100 gr.

(1) Chap. II.

Il était possible de réaliser des régimes ayant la même valeur énergétique que celui-ci en faisant porter les modifications sur les teneurs en lipides et glucides ainsi qu'en faisant varier la quantité de papier filtre. L'aliment encombrant ne pouvait d'ailleurs pas être complètement éliminé puisque, malgré son inertie au moins théorique, il se trouve indispensable au jeu normal des fonctions digestives.

Les lipides ont, à poids égal, une valeur énergétique environ double de celle des lipides, si bien que les variations de composition réalisables sont assez limitées.

D'autre part, il était désirable de ne pas soumettre les animaux à des rations complètement dépourvues de l'un ou l'autre des principes immédiats, lipidique et glucidique, afin d'éviter de les placer dans des conditions trop éloignées de celles qui sont considérées habituellement comme normales. Or, la teneur en glucides du régime considéré plus haut comme normal est de 53 % en poids ; il était légitime de penser qu'en élevant celle-ci au-dessus de 60 % ou au contraire en l'abaissant vers 30 % on n'amènerait pas de troubles nutritifs sensibles.

Les teneurs adoptées furent 64 % et 30 % de glucides.

1^o Régime à 64 % de glucides.

Pour conserver au nouveau régime une valeur énergétique égale à celle du régime normal, il fallait compenser l'excès des glucides par une diminution de la teneur en lipides ; or ces derniers ayant une valeur énergétique environ deux fois plus grandes, il est clair que la somme des teneurs de ces deux principes augmente en même temps que la teneur en glucides s'accroît. Toute augmentation de cette dernière n'était donc possible qu'en diminuant simultanément la teneur en élément encombrant. Il paraissait pourtant nécessaire de ne pas réduire celle-ci à zéro. 1 % pouvait être à la rigueur considéré comme un minimum et c'est ce chiffre qui a, de fait, déterminé le taux de glucides du régime le plus riche en ces constituants. En effet, les valeurs énergétiques adoptées dans les calculs sont les suivantes :

Glucides	3,9 c. par gr.
Lipides	8,5 c. —

Le régime normal renfermant 53 % de glucides, en augmentant cette teneur jusqu'à 64 % on l'accroît de 11 gr. pour 100 gr. soit un accroissement de $11 \times 3,9 = 42,9$ c. pour 100 gr. L'apport énergétique des lipides doit être réduit du même nombre de calories, soit en poids, de :

$$\frac{42,9}{8,5} = 5 \text{ gr. pour 100 gr.}$$

La réduction des lipides doit donc diminuer le taux de ceux-ci dans le régime de 15 à 10 gr. pour 100 gr.

Cependant la transformation réalisée porte la somme des poids de glucides et lipides de $53 + 15 = 68\%$ à 74% , soit une augmentation de 6 gr. pour 100 gr. Cette augmentation est compensée par une diminution de la teneur en papier filtre, qui passe de 7 gr. pour 100 gr. à 1 gr. pour 100 gr.

La composition du régime à 64 % de glucides est donc la suivante :

Caséine	17
Glucides	64
Lipides	10
Levure	4
Sels	4
Papier	1
	100

Le contingent glucidique est constitué comme d'habitude par un mélange de fécule de pomme de terre, de saccharose et de dextrine dont la répartition a été établie de manière à obtenir un régime dont l'aspect physique fût convenable. L'expérience a montré qu'en définitive le régime suivant répondait à ces conditions :

Caséine	17 gr.
Dextrine	5
Fécule	34
Saccharose	25
Huile	10
Levure	4
Sels	4
Papier	1
	100 gr.

2^o Régime à 30 % de glucides.

Si l'on réduit la teneur en glucides du régime normal en compensant cette réduction par un apport supplémentaire de lipides, on aboutit, pour les raisons déjà indiquées plus haut, à une diminution de la somme (lipides + glucides), réduction sensiblement égale, en poids, à la moitié de la réduction de la teneur en glucides. Le régime obtenu devant conserver, pour 100 gr., la même valeur énergétique, on est conduit à augmenter la teneur en aliment encombrant, c'est-à-dire en papier filtre. Or il est bien évident que celle-ci ne saurait être accrue dans des proportions trop considérables ; j'ai pensé pouvoir la porter de 7 gr. pour 100 gr. à 20 gr. pour 100 gr., et ce dernier chiffre a déterminé la teneur en glucides du régime le moins riche en ces principes ; soit 30 %. Un raisonnement analogue à celui qui a été fait plus haut montre que la teneur en glucides du régime normal, diminuée de 53 gr. pour 100 gr. à 30 gr. pour 100 gr. se traduit par une réduction de la valeur énergétique de ce régime égale à $23 \times 3,9 = 89,7$ c.

Cette réduction doit être compensée par un apport de lipides égale en poids à $\frac{89,7}{8,5} = 10$ gr. 55 pour 100 gr. soit, en chiffres ronds, à 10 gr. pour 100 gr.

La teneur en lipides doit donc passer de 15 gr. à 25 gr. pour 100 gr. Cependant la somme (glucides + lipides) égale à $53 + 15 = 68$, dans le régime normal est devenue :

$$30 + 25 = 55.$$

La différence $68 - 55 = 13$ % est comblée par un apport supplémentaire de papier filtre dont la teneur devient donc de $13 + 7 = 20$ gr. p. 100 gr.

La formule du régime obtenu est donc la suivante :

Caséine.....	17 gr.
Glucides	30
Lipides	25
Levure	4
Sels	4
Papier	20
	100 gr.

Le contingent glucidique est constitué par la fécule, la saccha-

rose et la dextrine, dont les quantités figurent dans la formule suivante, adoptée en définitive :

Caséine	17 gr.
Dextrine	5
Fécule	15
Saccharose	10
Huile	25
Levure	4
Sels	4
Papier filtre	20
	100 gr.

La division mécanique très poussée du papier filtre et un malaxage prolongé du mélange des différents constituants assurent à ce régime une homogénéité suffisante. Sa haute teneur en huile s'opposant à la cuisson habituelle à l'étuve, la pâte obtenue est moulée dans un cuvette de porcelaine et conservée sans altération à la glacière pendant une huitaine de jours.

Le régime à 64 % de glucides ne subit pas non plus de cuisson ; la pâte est amenée à une consistance voisine de celle du régime riche en lipides par adjonction d'eau ; le régime est conservé au maximum huit jours, à la glacière dans une cuvette de porcelaine.

TENEUR EN MAGNÉSIUM DES RÉGIMES UTILISÉS.

Les constituants utilisés pour la préparation de ces régimes ont introduit, à l'état d'impuretés, respectivement 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr. de régime à 30 % de glucides et 26 mgr. de *Mg* pour 100 gr. de régime à 64 % de glucides ; ces impuretés se décomposaient ainsi :

	<i>Mg</i>			<i>Mg</i>	
	gr.	en mgr.		gr.	en mgr.
30 % de glucides	Caséine ...	17 0,68	64 % de glucides	Caséine ...	17 0,68
	Dextrine...	5 0,35		Dextrine ..	5 0,35
	Saccharose .	10 —		Saccharose.	25 —
	Fécule.....	15 1		Fécule	34 2,26
	Huile.....	25 —		Huile	10 —
	Levure	4 12,9		Levure....	4 12,90
	Sels sans(<i>SO</i> ⁴			Sels	4 10
	<i>Mg</i>).....	4 10			
	Papier.....	20 —		Papier	1 —
		100 24,93			100 26,19

A partir des mélanges ainsi établis on a préparé des régimes renfermant des quantités de *Mg* supérieures par apport de *SO*⁴*Mg*.

Pendant les 47 premiers jours les animaux de la première expérience, partagés en quatre groupes, ont reçu respectivement les régimes suivants :

1 ^o Régime à 30 %	de glucides et	25 mgr. de <i>Mg</i> p. 100 gr.	
2 ^o Régime à 64 %	—	26 mgr.	—
3 ^o Régime à 30 %	—	50 mgr.	—
4 ^o Régime à 64 %	—	51 mgr.	—

Remarquons, d'ailleurs, que les teneurs de 25 et 26 mgr. pour 100 gr., ainsi que de 50 et 51 mgr. pour 100 gr., qui ne diffèrent respectivement l'une de l'autre que de 1 mgr. pour 100 gr. sont assez voisines pour pouvoir être considérées pratiquement comme égales.

A partir du 47^e jour, les animaux de la première expérience et, ceux de la deuxième, dès le premier jour, ont reçu respectivement les régimes suivants :

1 ^o Régime à 30 %	de glucides et	25 mgr. de <i>Mg</i> p. 100 gr.	
2 ^o Régime à 64 %	—	26 mgr.	—
3 ^o Régime à 30 %	—	150 mgr.	—
4 ^o Régime à 64 %	—	151 mgr.	—

Remarquons encore que les régimes 1 et 2 ainsi que les régimes 3 et 4 devront être considérés pratiquement comme également magnésifiés.

CONDUITE DES EXPÉRIENCES.

Il a été effectué deux expériences de longue durée. Pour chacune de celles-ci on a disposé une série de mâles et une série de femelles.

Les représentants de chaque sexe ont été partagés en quatre groupes recevant de façon respective chacun des quatre régimes à étudier. On a observé les précautions d'usage consistant à répartir également les animaux dans chacun des groupes, du double point de vue du poids et de l'origine. Chaque animal a reçu 2 gouttes d'huile de foie de Morue, source de vitamines *A* et *D*, trois fois par semaine.

VALEUR DES RÉGIMES OBTENUS.

Les régimes à 30 et 64 % de glucides ont été établis de manière à être isodynames avec le régime normal à 53 % de glucides et 15 % de lipides.

Cependant, dès les premiers jours d'expérience, on put s'aper-

cevoir qu'ils ne possédaient pas la même valeur nutritive que celui-ci. Nous avons vu (p. 52, chapitre II) que la croissance quotidienne moyenne des jeunes rats, mis en expérience au poids de 50 gr. environ, évaluée d'après le gain de poids des 20 premiers jours d'expérience est de :

2 gr. pour les mâles
1 gr. 85 pour les femelles

Or les nouveaux régimes ont déterminé chez des animaux mis en expérience à un poids équivalent les croissances suivantes, *au cours des 20 premiers jours*.

	Teneur en glucides p. 100 gr. gr.	Teneur en Mg p. 100 gr. mgr.	Croissance quotidienne moy. des 20 prem. j.		Croissance quotidienne moy. normale		% de croissance par rapport à la normale	
			♂	♀	♂	♀	♂	♀
I	30	25	1,59	1,27	2	1,85	79,5	68,6
		50	1,41	1,35	2	1,85	70,5	72,9
	64	26	1,56	1,39	2	1,85	78	75
		51	1,49	1,47	2	1,85	74,5	79,4
II	30	25	2,35	1,80	2	1,85	117	97,2
		150	1,90	1,35	2	1,85	95	72,9
	64	26	1,75	1,60	2	1,85	87,5	86,4
		151	1,47	1,25	2	1,85	73,5	67,5

L'examen du tableau ci-dessus montre que, dans tous les cas sauf un, la croissance des animaux est subnormale et oscille autour de 80 % de la croissance normale.

Cependant les courbes de croissance montrent des écarts individuels qui expliquent, en partie, l'inconstance des moyennes calculées, suivant les cas, d'après 3, 4, 5 ou 6 animaux. Il n'en est donc que plus certain que les régimes envisagés n'assurent pas au Rat une croissance normale. Dans ces conditions, les premiers jours d'expérience doivent être considérés comme une période « d'adaptation » et l'on doit, dès lors, abandonner la méthode consistant à évaluer la croissance quotidienne moyenne au cours des 20 premiers jours.

J'ai préféré effectuer les comparaisons d'après le *temps néces-*

saire pour que les animaux croissent d'un certain poids, par exemple 70 gr. à un autre poids plus élevé, par exemple 100 gr. ; la croissance est, dans ces conditions, inversement proportionnelle au temps mesuré.

En choisissant le poids d'origine (par exemple 70 gr.) de manière telle qu'il fût situé, pour tous les animaux, au delà des accidents de croissance de la période d'adaptation, on aura le maximum de garantie quant aux écarts individuels.

Evaluer la croissance des organismes pris à poids égal et, par conséquent, au même degré de développement, apparaît d'ailleurs plus logique que d'effectuer des comparaisons simultanées qui, de ce fait, portent sur des animaux qui peuvent ne pas avoir atteint le même point de leur évolution (1), et même soumis à un régime parfaitement équilibré, peuvent croître avec des vitesses différentes.

Dans les tableaux ci-dessous figurent donc, côte à côte pour chaque régime, la croissance moyenne au cours des 20 premiers jours, la croissance moyenne au cours des 41 premiers jours ; les temps, exprimés en jours, exigés pour une croissance de 70 gr. à 100 gr., de 80 gr. à 120 gr., etc...

EXAMEN DES RÉSULTATS.

L'aspect général des animaux soumis aux régimes à 30 % de glucides fut, dans les deux expériences, meilleur que celui des animaux nourris aux régimes à 64 % de glucides. Dans la première expérience, quatre femelles sur cinq au régime à 64 % de glucides pauvre en magnésium ont présenté, à partir du 40^e jour, des plaques circonscrites de pelade soit au ventre, soit derrière les oreilles.

La même affection a été retrouvée, au cours de la deuxième expérience et à partir du 63^e jour, chez trois mâles sur quatre recevant

(1) On peut dès lors se demander pourquoi les mêmes critères n'ont pas été utilisés au cours de l'étude du magnésium et de la croissance. En voici les raisons : 1^o les différences de croissance dues à la restriction du *Mg* tendent à s'atténuer avec le temps ; 2^o d'ailleurs le régime normal employé au cours de ces recherches, bien équilibré en principes immédiats organiques, ne donne pas lieu à des écarts individuels sensibles et par conséquent ne met pas en question la validité des moyennes de croissance calculées au cours des 20 premiers jours.

le régime à 64 % de glucides riche en magnésium. Chez ces trois animaux la chute de poils affectait uniquement la tête.

Ces symptômes paraissent donc le fait du régime riche en glucides mais ils semblent indépendants de la richesse en magnésium de la ration.

VALEUR COMPARÉE DES RÉGIMES

D'APRÈS LES CROISSANCES ÉVALUÉES PAR DIFFÉRENTS PROCÉDÉS.

Les croissances obtenues, d'une part avec les régimes à 30 % de glucides, et, d'autre part, avec les régimes à 64 % étant en général différentes, on procède de la manière suivante pour mettre en évidence l'action possible du magnésium.

I. — On calcule le rapport des croissances obtenues avec des régimes à égale teneur en glucides, mais à richesse différente en *Mg*. On obtient ainsi les valeurs du régime le plus riche en *Mg* exprimées en % du régime pauvre en magnésium, dans les deux cas : faible et forte teneur en glucides.

Les chiffres exprimant ces valeurs dans les quatre tableaux ci-dessus montrent que, quelle que soit la méthode utilisée pour l'évaluation de la croissance, la valeur du régime le plus magnésifié % du régime le moins magnésifié est toujours supérieure, avec un régime riche en glucides, à la même valeur relative à un régime pauvre en glucides.

Trois cas bien différents se présentent d'ailleurs : 1^o les régimes les plus riches en magnésium ont une valeur inférieure aux régimes à faible magnésiation ; mais le pourcentage calculé est plus élevé dans le cas d'un régime riche en glucides ; 2^o le régime le plus riche en magnésium a une valeur inférieure à celle du régime pauvre en magnésium si la teneur en glucides est faible ; une valeur supérieure si la teneur en glucides est forte ; 3^o les régimes riches en magnésium ont une valeur supérieure aux régimes faiblement magnésifiés, mais le pourcentage est plus élevé dans le cas des régimes riches en glucides.

Les trois cas envisagés ci-dessus se présentent dans les deux expériences suivant les procédés d'évaluation de la croissance.

Toutes les données de l'expérience (1) concourent donc à marquer une relation évidente entre le magnésium et les glucides du régime.

II. — On exprime la valeur du régime riche en glucides pour cent de la valeur du régime à 30 % de glucides, on compare les résultats obtenus d'une part dans le cas de régimes pauvres, d'autre part dans le cas de régimes riches en magnésium. L'examen des chiffres figurant dans les tableaux ci-dessous montre que la valeur du régime à 64 % par rapport à celle du régime, à 30 % de glucides, est toujours *augmentée* lorsque la teneur en magnésium passe de 25 mgr. à 50 mgr. et à 150 mgr. pour 100 gr.

Seuls font exception les résultats relatifs à la croissance moyenne des 20 premiers jours pour les femelles de la série 1, et ceux relatifs à la croissance moyenne des 41 premiers jours pour les femelles de la série 2.

Nous avons vu que ces données sont moins fidèles et moins démonstratives que celles qui résultent de la mesure du temps nécessaire pour que les animaux croissent d'un poids à un autre. Il est significatif que ces dernières caractéristiques nous montrent toujours un gain lorsque la teneur en magnésium est accrue.

(1) Il y a pourtant deux exceptions qui portent sur les chiffres obtenus chez les femelles de la série I pour la croissance moyenne des 20 premiers jours et les femelles de la série II pour la croissance moyenne des 41 premiers jours. Mais nous avons vu que les chiffres résultant de ces données n'ont pas la même valeur démonstrative que ceux qui figurent dans les autres colonnes.

MAGNÉSIUM ET UTILISATION DES GLUCIDES. SÉRIE 1 : MALES.

Nombre de rats en expérience	Poids au début	Teneur du régime en Mg (mgr. p 100 gr.)	Teneur du régime en glucides	Crois. moy. pendant les 20 prem. jours	Crois. moy. pendant les 41 prem. jours	Crois. moy. pendant les 91 prem. jours	Temps en jours pour passer de 70 à 150 gr.
4	42	25	30	31,75	60	126	25
3	43	25	64	31,25	53,5	97	55
4	42	{ De 0 à 47 j. : 50 Ensuite : 150	30	28,25	64,2	125,5	79
4	42	{ De 0 à 47 j. : 50 Ensuite : 150	64	29,75	64,5	106	26
							54
							67
<i>Régimes à 30 % de glucides :</i>							
Valeur du régime le plus magnésié en % du régime le moins magnésié				89 %	102 %	99,6 %	102 %
<i>Régimes à 64 % de glucides :</i>							
Valeur du régime le plus magnésié en % du régime le moins magnésié				95,2	115	109,2	118
<i>Régimes à 25 mgr. Mg % gr. :</i>							
Valeur du régime à 64 % de glucides en % du régime à 30 % de glucides				98,4	89	76,9	69,6
<i>Régimes riches en Mg :</i>							
Valeur du régime à 64 % de glucides en % du régime à 30 % de glucides				105,3	100,5	84,4	80,6

MAGNÉSIUM ET UTILISATION DES GLUCIDES. SÉRIE 1 : FEMELLES.

Nombre de rats en expérience	Poids au début	Teneur du rég. en Mg (mgr. % gr.)	Teneur du rég. en glucides %	Crois. moy. des 20 pr. jours (gr.)	Crois. moy. des 41 pr. jours (gr.)	Crois. moy. des 91 pr. jours (gr.)	Temps en jours pour passer de 70 à 100 gr.
6	41	25	30	25,4	50	87,4	25,5
5	43	25	64	27,8	52,6	91	34,7
5	41	{ De 0 à 47 j. : 50 Après : 150	30	27	48	73,6	30
4	41	{ 0-47 j. : 50 Après : 150	64	29,5	52	84,2	28
<i>Régimes à 30 % de glucides :</i>							
Valeur du régime le plus magnésié en % du régime le moins magnésié				106,3 %	96 %	84,2 %	85 %
<i>Régimes à 64 % de glucides :</i>							
Valeur du régime le plus magnésié en % du régime le moins magnésié				106 %	99 %	92,5 %	113 %
<i>Régimes à 25 mgr. de Mg % gr. :</i>							
Valeur du régime à 64 % de glucides en % du régime à 30 % de glucides				109,5 %	105,2 %	104,1 %	80,4 %
<i>Régimes riches en Mg :</i>							
Valeur du régime à 64 % de glucides en % du régime à 30 % de glucides				109,2 %	108,3 %	114,4 %	107 %

MAGNÉSIUM ET UTILISATION DES GLUCIDES. SÉRIE 2 : MALES.

Rats		Régimes		Croissance moyenne des 20 prem. jours gr.	Croissance moyenne des 41 prem. jours gr.	Croissance moyenne en 97 jours gr.	Croissance moyenne en 110 jours gr.	Temps en jours pour passer de 70 à 150 gr.	Temps en jours pour passer de 110 à 170 gr.	
Nombre de rats en expérience	Poids moyen au début	Teneur en Mg mgr. p. 100 gr.	Teneur en glucides gr. p. 100 gr.							
3	47	25	30	47	82	136	145	20	49	
4	49	25	64	35	57	107	118	39	69	
4	44	150	30	38	71	136	142	26	53	
4	44,5	150	64	29,5	57	112	119	36	69	
Régimes à 30 % de glucides :										
Valeur du régime le + magnésié. % du régime le — magnésié				80,8	86,6	100	98	76,9	83,9	92,4
Régimes à 64 % de glucides :										
Valeur du régime le + magnésié. % du régime le — magnésié				84,3	100	104,6	101	103,3	106,6	100
Régimes à 25 mgr. de Mg % gr. :										
Valeur du régime à 64 % de glucides. % du régime à 30 % de glucides				74,5	69,5	78,7	81,3	51,3	58,8	71
Régimes à 150 mgr. Mg % gr. :										
Valeur du régime à 64 % de glucides. % du régime à 30 % de glucides				77,6	80,3	82,3	83,8	72,2	74,7	76,8

MAGNÉSIUM ET UTILISATION DES GLUCIDES. SÉRIE 2 : FEMELLES.

Nombre de rats en expérience	Poids moyen au début (gr.)	Teneur du régime en Mg (mgr. p. 100 gr.)	Teneur du régime en glucides %	Crois. moy. 20 premiers jours (gr.)	Crois. moy. 41 premiers jours (gr.)	Crois. moy. 110 premiers jours (gr.)	Temps pour passer de 70 à 100 gr. (jours)	Temps pour passer de 80 à 120 gr. (jours)	Temps pour passer de 100 à 120 gr. (jours)
3	45,5	25	30	36	52	97,5	26,5	51	—
4	45,5	25	64	32	43,7	80,3	46,3	75	27
3	48	150	30	27	53,5	95,5	24,5	44	36,5
3	48	150	64	25	44,3	80	38,3	50	28,5
									26

Régimes à 30 % de glucides :

Valeur du régime le plus magnésié. % du régime le moins magnésié 75

Régimes à 64 % de glucides :

Valeur du régime le plus magnésié. % du régime le moins magnésié 78

Régimes à 25 mgr. Mg % gr. :

Valeur du régime à 64 % glucides. % du régime à 30 % glucides 88,9

Régimes à 150 mgr. Mg % gr. :

Valeur du régime à 64 % glucides. % du régime à 30 % glucides 92,5

108,1

116

94,7

120,9

150

140,3

57,2

68

74

63,9

88

109,5

Pour résumer les résultats, on peut écrire, en caractérisant les régimes par leur teneur en magnésium et leur richesse en glucides, et en adoptant les symboles suivants :

$$\begin{array}{ll} M = 150 \text{ mgr. de } Mg \text{ p. } 100 \text{ gr.} & G = 64 \% \text{ de glucides} \\ m = 25 \text{ mgr.} & g = 30 \% \end{array}$$

$$\left[\frac{M}{m} \right]_G > \left[\frac{M}{m} \right]_g$$

et :

$$\left[\frac{G}{g} \right]_M > \left[\frac{G}{g} \right]_m$$

Donc :

1° Si l'apport de magnésium ne se traduit pas toujours par un bénéfice, néanmoins l'efficacité du régime fortement magnésié es relativement d'autant plus grande que la teneur en glucides est plus considérable.

2° Si le régime à 64 % de glucides n'est pas toujours plus efficace ou moins efficace que le régime à 30 %, pourtant la valeur relative du régime à 64 % est toujours supérieure lorsque la teneur en *Mg* est élevée.

Il convient de noter particulièrement les indications données par les temps en jours nécessaires pour que les animaux croissent d'un certain poids à un autre.

A. — CHIFFRES RELATIFS AUX MALES.

Valeur des régimes déterminée par le :	Série	$\left[\frac{M}{m} \right]_G$	$\left[\frac{M}{m} \right]_g$	$\left[\frac{G}{g} \right]_M$	$\left[\frac{G}{g} \right]_m$
—	—	—	—	—	—
Temps en jours pour passer de 80 à 120 gr.	I	115	96	108,3	90,5
	II	108,3	76,9	72,2	51,3
Temps en jours pour passer de 70 à 150 gr.	I	118	102	80,6	69,6
	II	106,6	83,9	74,7	58,8

Ces chiffres montrent que :

a) le régime à 64 % de glucides et fortement magnésié est toujours supérieur au même régime ne titrant que 25 mgr. magnésium : la différence étant comprise entre 6,6 et 18 % ; tandis que le régime à 30 % de glucides et riche en magnésium est 3 fois sur 4 inférieur au régime à 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

D'autre part la valeur du régime fortement magnésidé par rapport à celle du régime peu magnésidé qui est de 115 %, 108,3 %, 118 % et 106,6 lorsque le régime renferme 64 % de glucides est seulement de 96 %, 76,9 %, 102 % et 83,9 % lorsque le régime renferme 30 % de glucides. Soit une différence en faveur des régimes à 64 % de glucides de :

19 %, 31,4 %, 16 %, 22,7 % [Moyenne 22,2 %].

b) Quelle que soit la teneur en *Mg*, la valeur du régime à 64 % de glucides est presque toujours inférieure à celle du régime à 30 % de glucides.

Mais la valeur du régime à 64 % de glucides par rapport au régime à 30 %, qui est de 108,3 %, 72,2 %, 80,6 % et 74,7 % lorsque la ration renferme une haute dose de magnésium, est seulement de 90,5 %, 51,3 %, 69,6 % et 58,8 % lorsque le régime contient 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr. Soit une différence en faveur des régimes à haute teneur en magnésium de :

17,8 %, 20,9 %, 11 %, 15,9 % [Moyenne 16,4 %].

B. — CHIFFRES RELATIFS AUX FEMELLES.

Valeur des régimes déterminée par le :	Série	$\left[\frac{M}{m}\right]_g$	$\left[\frac{M}{m}\right]_g$	$\left[\frac{G}{g}\right]_M$	$\left[\frac{G}{g}\right]_m$
Temps en jours pour passer de 70 à 110 gr.	I	113	85	107	80,4
	II	120,9	108,1	63,9	57,2
Temps en jours pour passer de 100 gr. à 120 gr.	I	»	»	»	»
	II	140,3	94,7	109,5	74

Ces chiffres montrent que :

a) Le régime à 64 % de glucides et fortement magnésidé est toujours supérieur au même régime ne dosant que 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr., la différence est comprise entre 13 % et 40,3 %. Au contraire, deux fois sur trois, le régime à 30 % de glucides riche en magnésium est inférieur au régime à 30 % de glucides ne titrant que 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr.

D'autre part, la valeur du régime fortement magnésidé par rapport à celle du régime peu magnésidé qui est de 113 %, 120,9 % et 140 % lorsqu'il renferme 64 % de glucides est seulement de 85 %, 108,1 % et 94,7 % lorsque le régime ne titre que 30 % de glucides.

La différence en faveur du régime à 64 % de glucides est respectivement de : 28 %, 12,8 % et 45,6 % [Moyenne 28,8 %].

b) La valeur du régime à 64 % de glucides est deux fois sur trois supérieure à celle du régime à 30 % de glucides lorsqu'il y a beaucoup de magnésium. Elle est toujours inférieure lorsque la teneur en magnésium est faible.

D'autre part, la valeur du régime à 64 % de glucides par rapport à celle du régime à 30 %, qui est de 107 %, 63,9 %, 109,5 % lorsque la ration renferme une haute dose de magnésium, est seulement de : 80,4 %, 57,2 %, 74 % lorsque le régime ne contient que 25 mgr. de *Mg* pour 100 gr. Soit une différence en faveur des régimes à haute teneur en magnésium, respectivement de :

26,6 %, 6,7 % et 35,5 % [Moyenne 22,9 %].

CONCLUSIONS :

Les deux ordres de faits qui viennent d'être dégagés démontrent sans aucun doute l'action du magnésium dans l'utilisation des glucides par le jeune Rat.

Elles mettent clairement en évidence : 1° que les besoins en magnésium dépendent de la répartition des principes immédiats organiques de la ration. Ils sont plus faibles pour un régime riche en lipides que pour un régime riche en glucides, à valeur énergétique égale. Bien plus, une dose de 150 mgr. de *Mg* pour 100 gr., qui ralentit la croissance lorsque le régime est riche en lipides, l'accélère lorsque ce sont les glucides qui sont en excès ; 2° et par voie de conséquence, nous sommes amenés à considérer un facteur nouveau de la nutrition, le rapport $\frac{\text{magnésium}}{\text{glucides}}$ de la ration.

Dans l'établissement des rations, on voit que, non seulement il importe de respecter des rapports entre constituants organiques, des rapports entre constituants minéraux, mais aussi le rapport d'un constituant minéral, le magnésium, à un constituant organique : le glucidique. Il est sans doute probable qu'il ne s'agit là que d'un premier exemple et que, dans l'avenir, l'importance de tels rapports sera généralisée à d'autres éléments de la ration.

Remarques :

1° Les faits ci-dessus exposés montrent que le magnésium intervient au cours du métabolisme glucidique général.

2° Les travaux de M^{me} RANDOIN et de ses collaborateurs ont établi le rôle de l'une des vitamines *B* dans le même métabolisme et j'ai moi-même montré que le magnésium n'avait aucune action sur l'évolution de la carence en vitamines *B* chez le Rat blanc.

Les expériences précédentes ne permettent pas d'apporter de précision sur le mode d'action du magnésium, cependant il faut remarquer que les trois hypothèses suivantes pouvaient être proposées :

a) *Le magnésium intervient dans le métabolisme pour effectuer une action analogue à celle de la vitamine B* ; dans ces conditions il serait possible de pallier, au moins partiellement, à un défaut de facteur vitaminique par un supplément de magnésium. Cette hypothèse est infirmée par les résultats de mes expériences : la carence en *B* n'est pas modifiée par l'adjonction d'un supplément de magnésium.

b) *Le magnésium favorise l'action propre de la vitamine*, autrement dit l'action du magnésium est subordonnée à la présence de la vitamine. Il est dès lors évident qu'en l'absence de vitamine le magnésium ne saurait avoir aucune action sur la carence.

c) *L'action du magnésium est nettement indépendante de celle de la vitamine* (c'est le cas le plus probable). Le processus d'utilisation des glucides est interrompu au niveau d'intervention de la vitamine, le magnésium ne peut ni accélérer ni retarder la carence.

Les deux dernières hypothèses peuvent être admises jusqu'à preuve du contraire.

3° Ces résultats auront peut-être quelque intérêt pour ceux dont la mission consiste à veiller à l'alimentation rationnelle de l'homme et des animaux. Ils mettent en effet en évidence que plus la ration alimentaire est riche en hydrates de carbone plus les besoins en magnésium sont grands. Il est fort probable que si l'alimentation normale et variée de l'homme et des animaux est suffisamment pourvue de sels magnésiens, au contraire les animaux à l'engraissement ou les hommes soumis à un régime alimentaire, accidentel ou volontaire, riche en glucides (par exemple certains régimes végétariens, les régimes de suralimentation), ceux qui par leur condition sociale ou par goût sont de gros consommateurs de pain, peuvent souffrir d'une carence relative en magnésium.

Des recherches sont certainement à poursuivre dans cette voie, mais dès maintenant il est possible d'affirmer que l'amélioration du rendement des animaux dont l'engraissement est forcé par l'ingestion de grosses quantités d'hydrates de carbone doit être obtenue par un apport de sel magnésien à leur ration.

En ce qui concerne l'homme, il est heureux que la nature ait pourvu le plus souvent, dans le cas qui nous occupe, à ses besoins; les aliments glucidiques qu'il consomme sont riches en magnésie, c'est le cas des « farineux » haricots, pois, lentilles, fèves. Mais le riz en est dépourvu; et, au sujet du pain, on ne peut que déplorer une fois de plus les pratiques actuelles de la meunerie qui, par la faiblesse des taux d'extraction en usage, privent un aliment fondamental, non seulement des nombreux éléments catalytiques du grain de blé, mais encore de la majeure partie du magnésium indispensable à l'utilisation même de cet aliment par les organismes auxquels il est destiné.

TRAVAUX CITÉS

1. TRIBOT (J.). — Sur le rôle de la magnésie dans les transformations du saccharose à diverses températures. *C. R. Ac. Sc.*, 1909, 148, 788.
2. — Sur l'influence accélératrice de la magnésie dans la transformation du saccharose. *C. R. Ac. Sc.*, 1908, 147, 706.
3. CANALS (E.). — Du rôle physiologique du magnésium chez les végétaux. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1929, 11, 14.
4. EULER (H. v.), NILSSON (R.) und AUHAGEN (E.). — Ueber die Funktion des Magnesiums bei enzymatischen Kohlenhydratabbau. *Z. physiol. Chem.*, 1931, 200, 1.
5. EULER (H. v.) und NILSSON (R.). — Ueber spezifische Aktivatoren des enzymatischen Kohlenhydratabbaues. *Arch. Kemi, Mineralogi oet. Geol.*, 1931, 10 B. n° 14.
6. LOHMANN (K.). — Über das Kof ferment der Milchsäurebildung des Muskels. *Naturw.*, 1931, 19, 180.
7. — Untersuchungen über die chemische Natur des Kof fermentes der Milchsäurebildung. *Biochem. Z.*, 1931, 237, 445.
— Ueber Phosphorylierung und Dephosphorylierung. Bildung der natürlichen Hexosemonophosphorsäure aus ihren Komponenten. *Biochem. Z.*, 1933, 262, 137.
9. MANCEAU (P.). — Réactions du *Penicillium glaucum* cultivé sur liquide type de Raulin additionné de doses croissantes de chlorures de magnésium. Métabolisme des sucres et des phytostérols. *C. R. Soc. de biol.*, 1931, 106, 1036.

TRAVAUX CONSULTÉS

1. ERDTMAN (H.). — Glycerophosphatspaltung durch Nierenphosphatase und ihre Aktivierung. I. — *Z. Phys. Chem.* 1927, 172, 182. II. — *Ibid*, 1928, 177, 211.
2. HOMMERBERG (C.). — Ueber Magnesium-Aktivierung von tierischen Phosphatasen bei geringen Enzymkonzentrationen. I. — *Bioch. Z.*, 1933, 258, 154.
3. PASTEUR (L.). — Mémoire sur la fermentation alcoolique. *Ann. Chim. et Phys*, 1860, 58, 323.
4. RICHTER (Ch.). — Action de quelques sels métalliques sur la fermentation lactique. *C. R. Ac. Sc.*, 1892, 114, 1494.
5. — De l'action stimulante des sels de magnésium sur la fermentation lactique. *C. R. Ac. Sc.*, 1915, 161, 264.
6. VILLUIS (F.). — Le rôle antagoniste du calcium et du magnésium par rapport à l'ion P_2O_5 dans le traitement du rachitisme expérimental du Rat. *C. R. Soc. Biol.*, 1932, 110, 469.

CHAPITRE V

MAGNÉSIUM ET TERRES ARABLES ANALYSE DES SOLS

Dosage du magnésium après sa mise en solution.

Le dosage du magnésium dans la terre arable conduit à une technique longue et délicate lorsque l'on utilise les méthodes classiques de l'analyse minérale.

Que l'on ait à faire au produit d'attaque du sol par un acide fort ou dilué, on se trouve en général en présence d'une solution renfermant, en plus du magnésium à déterminer, du calcium, de l'aluminium, du fer en quantités très appréciables. Le milieu contient encore de l'acide phosphorique et différents métaux (*Ba*, *Mn*, *Ti*, *Pb*, etc...).

La précipitation du *Mg* sous forme de phosphate ammoniacomagnésien requiert la séparation préalable des autres métaux ; comme la terre est en général peu riche en sels magnésiens, on est conduit à opérer sur des quantités assez considérables de solution et les métaux à éliminer (*Al* et *Fe* particulièrement) soit sous forme d'hydrates, soit sous forme de phosphates, donnent lieu à des précipités abondants et volumineux. Leur état colloïdal est alors la cause d'entraînements par adsorption de *Ca* et *Mg* et par conséquent d'erreurs par défaut dans la détermination de ces deux éléments. Le même état colloïdal rend aussi les filtrations très laborieuses. On est donc conduit à diluer très fortement les liqueurs, cette dilution est d'ailleurs nécessaire pour que la séparation ultérieure du calcium à l'état d'oxalate n'entraîne pas de quantités appréciables de magnésium. Enfin il est nécessaire de concentrer la liqueur finale pour y effectuer la précipitation du phosphate ammoniacomagnésien. La série des opérations à effectuer est donc longue et délicate.

C'est pourquoi différents expérimentateurs ont recherché des

techniques capables de simplifier le dosage, en évitant certaines séparations.

L'usage de techniques de semi-microdosage doit être adopté si le degré d'approximation des méthodes le permet.

En opérant sur des volumes réduits de la solution primitive, on aura en effet l'avantage de n'être en présence, même après les dilutions indispensables, que de quantités de liquides encore restreintes et par conséquent de pouvoir réaliser plus facilement et plus rapidement les opérations de concentration et de filtration. Ces dernières pourront encore être remplacées le plus souvent par la centrifugation qui représente un gain de temps considérable.

Bien plus, les techniques micro-analytiques permettent parfois d'éviter certaines séparations. C'est le cas de la méthode basée sur l'emploi de la 8-hydroxyquinoléine et exposée au chapitre I.

TECHNIQUE PERSONNELLE DU DOSAGE DU MAGNÉSIUM DANS LES PRODUITS D'ATTAQUE DU SOL.

Supposons obtenue la liqueur provenant de l'attaque du sol. La prise d'essai a été traitée par l'un quelconque des procédés qui permettent d'obtenir soit le magnésium soluble dans les acides forts, soit le magnésium soluble dans un acide faible, soit encore le magnésium extrait par échange de bases.

La solution est acide, si elle ne l'est pas il est facile d'en modifier la réaction.

I. — Supposons donc que nous ayons à doser le magnésium soluble dans l'acide nitrique fort (1).

a) *Elimination des matières organiques.* — La solution renferme une certaine quantité de matières organiques incomplètement oxydées et qu'il faut détruire. Il suffit, en général, la prise d'essai de 20 ou 40 cc. étant évaporée dans une capsule de porcelaine, de reprendre le résidu par l'acide nitrique fumant pour se débarrasser de toutes les matières organiques. Si cette méthode est insuffisante on détruit par le mélange nitro-perchlorique.

(1) La technique classique consiste à traiter 50 gr. de terre fine par 50 cc. d'acide nitrique au bain de sable pendant cinq heures. On reprend par l'eau chaude ; filtre sur Buchner et lave à l'eau chaude ; puis on amène au volume de 500 cc. ou d'un litre.

b) *Séparation du fer et de l'aluminium.* — Le mélange salin renferme en abondance du fer et de l'aluminium qu'il est très facile d'éliminer presque intégralement sous forme d'hydrates (1). Dans ce but, on reprend par l'acide chlorhydrique et verse la liqueur dans une fiole jaugée de 200 cc. ; on ajoute de l'eau distillée de manière à diluer jusqu'à un volume d'environ 150 cc., on verse dans la fiole un excès de chlorure d'ammonium (2) et goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à bleuissement léger d'un fragment de papier de tournesol. Le fer et l'aluminium précipitent en presque totalité. On complète à 200 cc. avec de l'eau distillée. Puis on centrifuge et l'on prélève une partie aliquote qu'on place dans un bécher.

c) *Séparation du calcium.* — Le liquide est porté à l'ébullition et on y verse un excès d'oxalate de sodium en solution elle-même bouillante. On maintient au bain-marie quelques minutes et filtre à chaud ; le précipité d'oxalate calcique est soigneusement lavé à l'eau bouillante. Dissous dans l'acide sulfurique à 20 % il est soumis au dosage permanganimétrique.

d) La solution contenant le magnésium est concentrée avec les eaux de lavage du précipité d'oxalate de calcium, puis reprise par l'eau régale qui détruit le chlorure d'ammonium ; on évapore à sec, on reprend par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau distillée.

La solution légèrement acide, transvasée dans un tube de centrifugeuse de 40 cc. est prête pour le dosage du magnésium. Celui-ci est effectué suivant la méthode exposée au chapitre I.

II. — Si la terre a été traitée par un acide dilué — par exemple

$ClH \frac{N}{20}$ suivant la technique de GEDROIZ — la même méthode

peut être utilisée. Les quantités d'*Al* passées en solution sont encore considérables et il est préférable de les éliminer en majeure partie, comme au paragraphe précédent, sous forme d'hydrate. Un essai préliminaire permet de se rendre compte de la richesse en magné-

(1) L'acide phosphorique précipite alors sous forme de phosphates ferrique et aluminique.

(2) L'adsorption de *Ca* et *Mg* par le précipité est d'autant moins considérable que la solution est plus riche en cations NH^4 conformément aux lois de l'échange des bases.

sium de la solution et, par conséquent, de déterminer quelle doit être la prise d'essai pour se trouver dans les limites d'utilisation de la méthode de dosage à la 8-hydroxyquinoléine.

III. — Lorsque l'on se propose de doser le magnésium passé en solution par échange de bases avec le cation d'un sel alcalin (Na , K , NH^4), on se trouve en présence d'une liqueur renfermant en abondance le sel alcalin utilisé, des matières organiques, les bases déplacées Ca , Mg , Na ou K , ou les deux, de l' Al , un peu de Mn , etc...

La prise d'essai est d'abord traitée au mélange nitroperchlorique à l'ébullition dans un matras de Kjeldahl pour minéraliser les matières organiques. Puis on évapore à sec et reprend par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau distillée. On porte quelques instants à l'ébullition pour s'assurer de la dissolution complète et l'on transvase directement dans un tube de centrifugeuse où les déterminations du Ca et du Mg sont effectuées conformément à la technique du chapitre I. *Les métaux alcalins ne donnent pas de composés insolubles avec la 8-hydroxyquinoléine et ne gênent aucunement le dosage.*

INDICATIONS NUMÉRIQUES POUR LES PRISES D'ESSAIS.

A. *Détermination de la totalité (1) du magnésium échangeable.* — Le choix du sel dont la solution sera utilisée pour effectuer l'échange des bases, la concentration de cette solution, les modalités expérimentales de la technique seront discutés plus loin. L'échange est réalisé avec une solution renfermant une molécule gr. par litre d'un sel alcalin, le rapport $\frac{\text{solution}}{\text{terre sèche}}$ étant 20 ; par exemple 25 gr. de terre traités par 500 cc. de solution ou 50 gr. par 1.000 cc.

Dans ces conditions, une prise d'essai de 20 cc. contient les bases échangées de $\frac{50 \times 20}{1000} = 1$ gr. de terre et, dans la majorité des cas, en quantité comprise entre les limites d'utilisation de la technique.

B. *Détermination des quantités absolues et des rapports des bases échangées par des solutions salines diluées.* — Les cations échangés se

(1) Du moins de la quantité maxima pouvant être échangée par le sel et la technique choisis.

trouvent en solution à des concentrations d'autant plus faibles que la solution utilisée pour réaliser l'échange est elle-même réduite.

Des liqueurs obtenues après équilibre entre la solution et le sol dans le rapport de 10 (Terre 50 gr., solution 500 cc.), pour des solutions $\frac{M}{20}$, $\frac{M}{50}$ et $\frac{M}{100}$, on prélèvera pour les dosages les quantités suivantes. :

$$\frac{M}{20} : 100 \text{ cc.} \quad \frac{M}{50} : 200 \text{ cc.} \quad \frac{M}{100} : 400 \text{ cc.}$$

Les quantités trouvées correspondront à :

$$\frac{50 \times 100}{500} = 10 \text{ gr. de terre} \quad \frac{50 \times 200}{500} = 20 \text{ gr. de terre}$$

$$\frac{50 \times 400}{500} = 40 \text{ gr. de terre.}$$

Toutes ces solutions, renfermant *Ca* et *Mg* à un état de dilution considérable, doivent être d'abord évaporées à sec au bain de sable ; le résidu est repris par l'acide nitrique, la matière organique oxydée et les déterminations effectuées comme indiqué ci-dessus.

REMARQUES : 1° La destruction complète des matières organiques, dans toutes les solutions provenant du traitement des sols par l'un quelconque des procédés employés suivant le but poursuivi, est absolument indispensable. Les résultats de la précipitation magnésienne par la 8-hydroxyquinoléine ne sont en effet valables qu'en l'absence complète des matières organiques humiques. Or : a) la dégradation de ces substances est encore très incomplète après traitement du sol par l'acide nitrique ; b) une quantité considérable de matières humiques inaltérées passe en solution lors du traitement par un acide dilué et, en plus grande quantité encore, lors d'un traitement par une solution d'un sel de métal alcalin.

2° La méthode de dosage du magnésium par la 8-hydroxyquinoléine présente des avantages évidents pour l'analyse des terres : a) Elle permet d'éviter souvent des séparations préalables, longues, fastidieuses, et qui sont des sources d'erreurs difficilement appréciables ; b) Elle s'accommode de la présence des sels alcalins et se prête parfaitement aux déterminations dans les solutions provenant de l'échange des bases, sans qu'il soit besoin d'éliminer ces sels.

Solubilisation du magnésium des sols.

EXAMEN PRÉLIMINAIRE DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES DES SOLS.

Le choix des techniques analytiques ne peut se légitimer qu'après examen de la composition au moins approchée des substances à analyser. Lorsqu'il s'agit de la terre arable, on se trouve en présence d'un mélange hétérogène de composition très variable.

Les composés magnésiens qui peuvent s'y rencontrer se rangent parmi les suivants :

Composés magnésiens :

- Silicate de *Mg* ;
- Silicates complexes, *Mg*, *Ca*, *Fe*, etc. { Biotite, Talc, Peridots, Pyroxènes, Amphiboles ;
- Aluminates magnésiens ;
- Aluminosilicates : MgO , Al^2O^3 , SiO^2 (Feldspaths, Mica) ;
- Carbonates de *Mg* (magnésite) ;
- Carbonates mixtes ;
- Minéraux venant des êtres organisés : sels de PO^4 , SO^4 , Cl , CO^3 , CO^3H , NO^3 ;
- Magnésium fixé sous une forme échangeable sur certains constituants colloïdaux et sur le complexe argilo-humique.

Pour la plante, les combinaisons magnésiennes les moins solubles sont de peu d'intérêt, mais on ne peut les négliger car : 1° il semble bien que les racines exercent une véritable corrosion sur les roches et 2° et surtout ces composés constituent la réserve dernière des éléments destinés à entrer dans le cycle des formes moins stables, dont l'exemple le plus net est la forme échangeable, après avoir subi l'action dégradante des agents météoriques.

Mise en solution des composés magnésiens.

Parmi ces composés, les silicates constituent le contingent le plus difficile à attaquer. La fusion alcaline ou l'attaque fluorhydrique permettent de les mettre en solution, mais l'attaque par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique forts ne les touche presque pas.

Cependant j'ai pu constater que le silicate de magnésium précipité est lentement détruit par l'acide nitrique fort.

L'état de division de la matière est certainement un facteur important. 5 gr. de silicate de magnésium précipité, à l'état pulvérulent, séché à 105°, sont lavés à l'acide chlorhydrique 3*N* puis à l'eau pure pour éliminer toute trace de sel magnésien soluble. Traitée à chaud par 50 cc. d'acide nitrique fort, dans un ballon à réfrigérant ascendant, pendant 5 heures à 100-105° la masse, en apparence inaltérée, a cependant abandonné à la solution 1 mgr. 03 de *Mg* soit 20 mgr. 6 pour 100 gr.

Cette quantité est évidemment extrêmement faible. Si bien que nous pouvons admettre que l'attaque nitrique du sol ne touche pas au silicate de magnésium.

Il n'en est pas de même pour les aluminates et les alumino-silicates, etc... dont le magnésium passe beaucoup plus facilement en solution à l'attaque nitrique.

L'attaque du sol au moyen de l'acide chlorhydrique concentré aboutit pratiquement à la mise en solution de quantités de magnésium équivalentes à celles qui sont mobilisées au moyen de l'acide nitrique. Il va cependant de soi que certains composés magnésiens se trouveront respectés par l'attaque d'un acide fort et dissous par un autre, si bien que l'adoption d'une technique unique paraît peu légitime pour l'étude d'échantillons où le magnésium est réparti différemment entre diverses combinaisons.

Pour obtenir la solubilisation de tout le magnésium présent il y a lieu de recourir soit à la fusion alcaline, soit à l'attaque fluorhydrique.

Cependant on a coutume de déterminer dans les sols le magnésium soluble dans l'acide nitrique, ou l'acide chlorhydrique, à chaud, et dans des conditions aussi voisines que possible.

Les deux principales méthodes d'attaque sont les suivantes: 1° Méthode du comité des stations agronomiques [*NO₃H*]. 2° Méthode Van BEMMELEN-HISSINK [*ClH*].

Comme l'écrivait récemment M. JAVILLIER [1] « le choix (de la méthode utilisée) reste plus ou moins arbitraire ». Et l'on est en droit de se demander s'il est bien utile de procéder à des déterminations analytiques dont les résultats n'ont que peu d'intérêt agronomique puisque la plus grande partie des éléments dosés est immobilisée et ne pourra en aucun cas servir à la nutrition végétale.

L'attaque aux acides faibles répond à une préoccupation plus légitime puisqu'elle se propose la détermination des éléments « facilement solubles ». Elle présente encore un caractère arbitraire évident car rien ne permet d'affirmer que tous les composés solubles dans un acide dilué peuvent être utilisés par la plante ; rien ne prouve au surplus que la plante ne soit pas capable, dans certains cas, d'extraire plus de matériaux minéraux que ne le fait un acide faible. Pourtant des méthodes telles que celle de SCHLESING à l'acide nitrique faible, de GEDROIZ à l' $HCl \frac{N}{20}$ peuvent fournir des résultats très intéressants. Elles aboutissent en effet à la mise en solution des carbonates et bicarbonates et surtout des éléments, en particulier du magnésium, présents dans le sol sous la forme dite échangeable.

Mais, avant de poursuivre cet exposé, il convient d'examiner avec quelques détails les propriétés de certains constituants de la terre arable.

La lixiviation du sol par l'eau pure extrait de celui-ci un mélange salin en quantité peu abondante ; pour amener en solution de plus grandes quantités de sels de calcium ou de magnésium point n'est besoin de recourir à un traitement acide.

Mise en solution par échange de bases.

Une lixiviation au moyen d'un sel neutre aboutit à un résultat analogue.

Si l'on fait passer une solution pure de $ClNa$ sur une colonne de terre placée dans un tube vertical, le liquide recueilli à la base est un mélange renfermant beaucoup de Cl^2Ca , du Cl^2Mg et peu de $ClNa$. Une permutation s'est effectuée au sein de la masse terreuse entre Na d'une part et Ca et Mg d'autre part.

Zéolithes.

Le phénomène d'échange du cation a été découvert par WAT [2] en 1850 ; il trouva qu'il fallait l'attribuer aux composés aluminosiliciques de l'argile.

On sait maintenant que les aluminosilicates naturels présentant au plus haut degré cette capacité d'échange sont ceux du type zéo-

plus loin qu'ils y prennent même souvent une part assez faible.

Les différentes argiles, celles dont les formules ne correspondent pas à la formule ci-dessus, se rencontrent en effet dans le sol, pour une grande part, à l'état colloïdal et, sous cette forme, elles sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes d'adsorption propres aux systèmes dispersés (adsorption de matières colorantes, de cations, etc.).

Il faut pourtant signaler que lorsque les bases adsorbées par le sol sont presque exclusivement *Ca* et *Mg*, on ne rencontre dans celui-ci, d'après GEDROIZ, presque pas de particules colloïdales.

Arrêtons-nous un instant pour envisager les lois de l'adsorption par les colloïdes. Celle-ci est régie par la loi de Freundlich ; si l'on appelle x la concentration de la substance adsorbable dans la phase liquide et y la concentration de la même substance dans l'adsorbant, on a la relation :

$$(1) \quad y = Kx^{\frac{1}{p}}$$

où $p > 1$, ce qui détermine la forme de la courbe et montre que l'adsorption est proportionnellement d'autant plus considérable que la concentration est plus faible.

Cette loi régit en particulier l'adsorption des ions par les précipités colloïdaux.

Si l'on prend les *log.* de (1), on a :

$$\log. y = \log. K + \frac{1}{p} \log. x$$

équation d'une droite dont l'ordonnée à l'origine est $\log. K$ et le coefficient angulaire : $\frac{1}{p}$.

Pratiquement, on peut considérer que toutes les particules terreuses $< 2 \mu$ (1) sont susceptibles de donner lieu à des adsorptions lorsqu'elles renferment des substances appartenant aux quatre groupes suivants :

Argiles ;

Silice ;

Sesquioxides hydratés de *Fe* et *Al* ;

Colloïdes humiques.

(1) DEMOLON (A.). — La dynamique du sol. Dunod, Edit.

Remarquons en passant que l'état des colloïdes dépend de la concentration en ions H du milieu et que, par conséquent, la capacité d'adsorption, dans la mesure où elle dépend de l'adsorption colloïdale, est elle-même en relation avec le pH .

Elle est également dépendante de la concentration en cations : les alcalins ayant une action dispersante tandis que les alcalino-terreux font flocculer les colloïdes argileux.

On connaît la représentation commode que l'on donne du phénomène d'adsorption colloïdale : soit une particule colloïdale, la région ionisée entourant la particule a deux couches ; dans le cas du gel du sol, les anions sont maintenus à la partie interne de la double couche, les cations à la partie externe. Ces cations sont capables d'échanges.

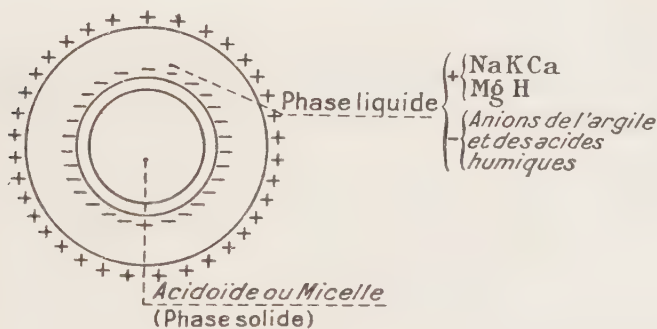


Fig. 22.

Colloïdes humiques.

Comme les colloïdes argileux, les colloïdes humiques sont électro-négatifs. Leur substance provient de la dégradation des matières organiques. Certains auteurs ont obtenu des corps à propriétés voisines en versant par exemple une solution de saccharose dans l'acide sulfurique ou en oxydant l'hydroquinone par un persulfate en milieu alcalin.

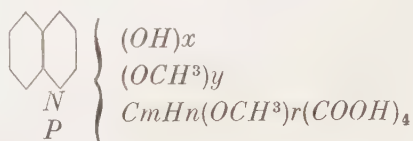
L'humus, constitué par ces colloïdes organiques, est cette matière noire qu'on peut extraire du sol par l'ammoniaque en raison de ses propriétés acides. Les bases ont en effet sur lui une double action, dispersante et salifiante. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et se comportent comme de véritables électrolytes. Les alcalino-terreux, au contraire, le précipitent à l'état d'hydrogels. La floccula-

tion de l'humus est réalisée facilement par les ions H , le flocculat est toujours riche en sels adsorbés, on y trouve :



Sa teneur en cendres est souvent supérieure à 5 %.

Une formule comme celle de MAIWALD [4] résume bien les propriétés chimiques de l'humus.



On peut expliquer les phénomènes d'adsorption présentés par l'humus en le considérant : 1° comme un colloïde électronégatif ; 2° comme un acide insoluble complexe ayant le caractère acide faible et qui, dans les sols normaux neutres, se trouve combiné au Ca et à des quantités plus faibles d'autres bases dont chacune cependant peut être échangée avec H ou d'autres cations. C'est ce que l'on peut représenter par le schéma suivant emprunté à RUSSELL :



Il est incontestable que l'humus donne pour une part au sol son pouvoir d'échange. Mc GEORGE [5] a, en effet, trouvé une relation linéaire entre la capacité d'échange des sols humifères et la teneur en carbone du sol ; la capacité d'échange est de l'ordre de 350 milliéquivalents-gr. pour 100 gr. de carbone, ce qui donne une valeur de 240 milliéquivalents-gr. pour 100 gr. de colloïde humique.

En somme, coexistent dans le sol des colloïdes minéraux et organiques, tous doués du pouvoir d'échange. Il y a, de plus, adsorption de l'acide humique par les argiles et l'on doit considérer les colloïdes du sol comme un complexe (complexe argilo-humique) composé d'une partie minérale et d'une partie organique.

Si l'on admet que l'adsorption est une propriété additive de l'argile et de l'humus, on peut écrire :

$$A = a + bC + cH$$

A = adsorption pour 100 gr. de sol.

b = adsorption par unité de poids d'argile.

C = argile pour cent.

c = adsorption par unité de poids d'humus.

H = humus pour cent.

a = adsorption par le reste du sol.

Cette formule paraît légitime puisque TURNER [6] a, en effet montré que l'adsorption due à l'humus n'est pas sensiblement modifiée par la présence de l'argile. Dans ses expériences, on a les valeurs suivantes :

Pouvoir adsorbant de l'humus : 150 milliéquivalents-gr.
pour 100 gr. ;

Pouvoir adsorbant de l'argile : 24 milliéquivalents-gr.
pour 100 gr.

On trouve en général que le colloïde humique est environ six à sept fois plus adsorbant (par unité de poids) que le colloïde argileux.

Mécanisme des Echanges.

Après ce rapide aperçu des substances responsables de l'échange des bases dans les sols, nous devons en définitive attribuer ce phénomène à plusieurs causes : *a*) échange de bases dans les silicates zéolithiques du type permutite ; *b*) échange des bases adsorbées par des colloïdes minéraux (argiles), et organiques (humus) ; *c*) échange des bases saturant l'acidité faible des acides humiques.

Lorsque l'on considère la variété des processus d'échange que cette complexité implique, on est peut-être en droit de s'étonner de ce que les échanges de bases réalisés au laboratoire sur des sols véritables, obéissent avec une approximation suffisante aux lois d'échanges établies expérimentalement sur des permutites pures (1.) Et l'on ne peut éviter le sentiment de l'existence d'un mécanisme identique pour chacune des catégories d'échange envisagées. Ce mécanisme doit, à mon avis, trouver son explication dans les lois fondamentales de la chimie et relever notamment de la loi d'action de masses et des lois de Berthollet.

Il a été établi par AUSTERWEIL que les échanges de bases dans les permutites sont réglés par les lois de l'extraction de Berthelot ; il

(1) Recherches personnelles (p. 172 et seq.).

apparaît possible que les mêmes lois gouvernent les échanges de bases propres aux différents constituants du sol.

D'après DEMOLON et BARBIER [7], l'argile des limons est formée d'aluminosilicates à structure kaolinique : $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$; les silicates

zéolithiques proprement dits : $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 3 \text{ à } 6$, riches en bases facilement déplaçables, constitueraient un terme instable de l'évolution des feldspaths et disparaîtraient progressivement. Les auteurs croient donc que si l'argile des sols manifeste les phénomènes d'échanges d'ions propres aux silicates zéolithiques naturels ou de synthèse, c'est en raison de sa nature colloïdale. Ils montrent en effet que l'échange des bases, dans ces argiles, obéit à la loi d'adsorption de Freundlich, loi qui régit comme on sait, l'adsorption par les colloïdes.

Traitant une terre de limon, pauvre en carbonates terreux et en colloïdes humiques par une solution de KCl à 2 %, ils obtiennent un échange aboutissant aux équilibres suivants :

Dans le liquide KCl trouvé (x)	Dans le solide	
	KCl trouvé (y)	KCl calculé
0,0218	0,100	0,099
0,0987	0,141	0,137
0,275	0,169	0,170
0,364	0,173	0,180

qui vérifient avec une approximation suffisante la formule empirique :

$$y = 0,22 x^{0.21}.$$

Il convient cependant de remarquer que cette formule peut être rapprochée de la formule naguère établie pour les permutites par WIEGNER et JENNY [8] ;

$$a - c = K \left(\frac{c}{a - c} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (1)$$

a = concentration des ions au début.

c = concentration des ions à l'équilibre.

K, p = constantes.

$p > 1$.

et qui peut y être identifiée.

$$(1) \text{ Ou } y = K \left(\frac{x}{y} \right)^{\frac{1}{\pi}}$$

Ce qui montre suffisamment que les phénomènes sont d'allure semblable.

Examinons maintenant les travaux de G. AUSTERWEIL [9] et la théorie qu'il propose. Ce dernier auteur a travaillé sur des composés qui étaient des permutites artificielles, beaucoup mieux définies que ne le sont les argiles et *a fortiori* les limons, même très pauvres en humus, étudiés par d'autres chercheurs. Il est très probable pourtant que ses conclusions sont aussi bien valables pour les argiles que pour les zéolithes artificielles, seul un phénomène d'adsorption colloïdale devant se superposer aux réactions qu'il décrit.

D'après cet auteur, on doit considérer les phénomènes d'échanges des bases dans les permutites comme des réactions obéissant aux lois simples de la chimie (loi d'action de masse, règle des phases).

AUSTERWEIL a montré d'abord, et c'est un fait considérable, que la quantité totale d'ions fixables sur une zéolithe déterminée est directement proportionnelle à la surface des grains jusqu'à une limite de saturation impossible à dépasser par une division plus grande de la matière et qui dépend de la composition de la zéolithe, c'est-à-dire du rapport Si/Al . Il tire argument de ce fait pour affirmer qu'il ne s'agit ni d'un phénomène d'adsorption ni d'un phénomène colloïdal. Des grains passant au tamis 80 sont capables de saturation très rapide.

Il a montré en outre que la principale réaction d'échange des bases est réglée par les lois de l'extraction (BERTHELOT et JUNG-FLEISCH). La zéolithe peut être considérée comme un solvant solide non miscible à la solution liquide du cation qui s'échange. Cette réaction d'extraction est limitée et obéit à la loi d'action des masses ainsi qu'à la règle des phases.

Considérons en effet, avec AUSTERWEIL, une masse de zéolithe pure entièrement saturée d'une seule base en quantité telle qu'elle en renferme un équivalent-gr. (de K par exemple). Mettons cette zéolithe en présence d'une solution de $(NO^3)^2Ca$ juste suffisante pour imbiber et recouvrir la zéolithe, solution contenant exactement 1 équivalent-gr. de Ca .

L'équilibre d'échange est atteint en une vingtaine de minutes. Une fraction du K , a équivalent-gr. de celui-ci, est échangée contre a équivalent-gr. de Ca ; le liquide renferme donc :

$(1 - a)$ équivalent-gr. de Ca

et

a équivalent-gr. de K .

Le coefficient a peut être appelé coefficient d'échange et s'apparente au coefficient de répartition de BERTHELOT dans les phénomènes d'extraction.

En conformité avec la loi des phases, l'équilibre et par conséquent le coefficient a , dépend seulement du rapport des solubilités des deux phases les moins solubles, le système ayant les mêmes cations. Si l'on détruit l'équilibre en ajoutant à la solution un excès d'un des cations présents sous forme de sel, le système évoluera dans le sens de la formation de la zéolithe correspondante, la solubilité de la zéolithe du cation ainsi ajouté sera diminuée, le produit de solubilité ne pouvant varier.

Le phénomène est analogue à celui qui se passe lorsqu'on ajoute à une solution saturée d'un sel ionisé, l'un des ions déjà présent ; dans ce cas la solubilité du sel diminue et il s'en dépose une quantité correspondante à la quantité d'ions ajoutés (exemple : recul de solubilité d' $AgCl$ en présence de $ClNa$).

Si maintenant on recueille quantitativement le liquide provenant de la réaction d'équilibre et si on le fait réagir, dans les mêmes conditions, sur une nouvelle masse identique de zéolithe potassique, un nouvel équilibre sera réalisé ; le même degré d'échange n'est pourtant pas réalisé puisque la concentration en Ca du liquide n'est plus 1 mais $(1 - a)$.

L'expérience vérifie que la teneur en K du liquide est à l'équilibre :

$$b = a + a(1 - a)$$

Dans le cas présent, on trouve par l'expérience :

$$a = 0,42 \text{ et } b = 0,66$$

et en effet :

$$0,66 = 0,42 + 0,42 \times 0,58 = 0,664$$

La quantité extraite dans la deuxième opération est donc :

$$a(1 - a)$$

un troisième échange extrait :

$$a(1 - a)^2$$

et ainsi de suite.

n opérations identiques auraient donc extrait :

$$a [1 + (1 - a) + (1 - a)^2 + \dots]$$

soit :

$$(1 - a)^n$$

Si l'on désire réaliser un taux d'extraction de E (par exemple 95 %) on aura :

$$(1 - a)^n = 1 - E$$

d'où :

$$n = \frac{\log. (1 - E)}{\log. (1 - a)}$$

et dans le cas présent

$$n = \frac{\log. 0,05}{\log. 0,58}$$

$$n = \text{sensiblement } 10$$

formule identique à la formule de BERTHELOT.

D'autre part, il résulte de la loi d'action de masses et de la règle des phases que la limite de réaction peut être exprimée par une équation de la forme :

$$(1 - a) = f\left(\frac{s_1}{s_2}\right)$$

S_1 et S_2 étant les solubilités des deux zéolithes considérées.

La relation définie par les deux équations :

$$\begin{cases} n = \frac{\log. (1 - E)}{\log. (1 - a)} \\ (1 - a) = f\left(\frac{s_1}{s_2}\right) \end{cases}$$

est strictement valable pour l'échange de deux cations, de deux bases fortes et pour les zéolithes ayant un rapport Al/Si de 3 à 4.

La vitesse de formation de la zéolithe d'une base donnée dépend du coefficient d'échange a propre aux deux cations considérés. C'est ainsi que les aluminosilicates des métaux lourds étant beaucoup moins solubles que les aluminosilicates alcalins sont formés plus facilement et plus rapidement.

D'autre part, les sels fortement hydrolysés, tels ceux d'*Al*, possèdent un faible coefficient d'échange. La raison en est très simple : les cations d'un sel hydrolysé sont accompagnés dans la solution de cations *H* qui réagissent aussi et c'est la zéolithe hydrogénée qui aura tendance à se former en plus grande quantité car elle est la moins soluble de toutes. Ainsi se trouvent expliquées les différences de fixation connues depuis longtemps et interprétées de manière plus ou moins délicate.

Ainsi donc, et pour résumer la théorie, il faut considérer les zéolithes artificielles comme douées d'une certaine solubilité ; de sorte que l'échange dépend du quotient des solubilités des zéolithes présentes (zéolithe potassique et zéolithe calcique dans l'exemple précédent).

D'autre part, l'échange se poursuit comme si la zéolithe se conduisait comme un solvant non miscible à la solution aqueuse du cation qu'elle fixe et elle extrait ce cation de la solution — en lui cédant le sien — selon la loi de BERTHELOT et JUNGFLAISCH.

Analogie des échanges de bases dans les permutites et les sols.

De nombreux auteurs ont d'ailleurs donné, depuis longtemps, des formules empiriques rendant compte des équilibres offerts par les permutites en présence de deux cations. Tels ROTHMUND et KORN-FELD [10] dont la formule dans le cas de l'équilibre *Mg/Ca* serait :

$$\alpha \quad \left(\frac{Mg}{Ca} \right)_{\text{perm.}} = K \left(\frac{Mg}{Ca} \right)_{\text{liq.}}^{\frac{1}{p}}$$

$$K = 0,91 \text{ et } \frac{1}{p} = 0,58$$

Tels encore WIEGNER et JENNY [8], dont la formule indiquée plus haut est :

$$\beta \quad \text{cation fixé} = K \left(\frac{\text{cation en solution}}{\text{cation fixé}} \right)^{\frac{1}{p}}$$

Tel encore L. WEISZ [11] dont la formule est analogue à la précédente mais qui affecte, dans le cas d'échange entre cations mono et bivalent, l'exposant 2 aux termes représentant les concentrations du cation monovalent :

$$\gamma \quad \left(\frac{A^2}{B} \right)_{\text{perm.}} = K \left(\frac{A^2}{B} \right)_{\text{liq.}}^{\frac{1}{p}}$$

A = cation monovalent,

B = cation divalent.

Les formules du type α ont été vérifiées de façon suffisante et les résultats exposés dans une publication récente de BARBIER et CHAMINADE [12], sur des terres à briques et des limons. Comme le fait prévoir la forme de ces équations, « à une variation donnée de la composition du complexe absorbant correspond toujours une variation plus considérable de la composition de la solution ».

Cependant les échanges réalisés dans l'ensemble du complexe adsorbant portent à la fois sur plusieurs cations dont les plus abondants sont, dans l'ordre Ca , Mg , K , Na . Dans le sol c'est le Ca qui domine toutes les autres bases échangeables, dont 80 % sont constitués par ce cation et « l'on peut considérer sans erreur sensible que chacun des cations présents en petite quantité s'échange comme si la masse des autres cations était constituée uniquement par Ca » [BARBIER et CHAMINADE].

Cela résulte de la concordance approximative entre les résultats expérimentaux des échanges dans les sols, contenant Ca , Mg , Na , K échangeables, provoqués par des solutions mixtes [Mg , Ca], [K , Ca], etc., avec les chiffres théoriques calculés à l'aide des formules envisagées ci-dessus et qui rendent compte de l'échange de deux cations seulement.

Je pense que les considérations précédentes peuvent légitimer dans une assez large mesure l'hypothèse suivant laquelle les différents phénomènes d'échanges de bases dont sont responsables les constituants inorganiques du sol s'apparentent étroitement entre eux (1).

On détermine généralement dans les sols :

1° La somme des bases échangeables S par échange avec les cations H au moyen d' HCl $N/20$ (Gedroiz) ou bien encore par échange avec une base alcaline au moyen d'un sel neutre suffisamment concentré (solution moléculaire) ;

(1) Je montrerai d'ailleurs plus loin que les lois d'échanges envisagées ici peuvent être étendues aux terres humifères.

2° Le pouvoir adsorbant T qui est la somme des bases échangeables plus l' H échangeable. La différence de ces deux déterminations représente l'acidité d'échange ($T - S$).

La capacité d'adsorption T est déterminée en effectuant l'échange avec un cation qui peut être Ca ou celui d'un métal lourd (Cu).

3° Le degré de saturation qui est donné par la formule :

$$V = 100 \frac{S}{T}$$

Il est presque inutile d'insister sur l'importance pratique des données obtenues à l'aide de pareilles mesures, puisque de la capacité d'échange des sols et de l'état de saturation du complexe dépendent les propriétés physiques de la terre, sa réaction et son pouvoir tampon ainsi que la composition des solutions qui l'imprègnent.

a) Les propriétés physiques du sol, à cause de l'influence des cations adsorbés sur l'état des colloïdes. Les sols riches en bases alcalines échangeables sont imperméables à l'eau. C'est le cas des sols de polders très riches en $ClNa$, le chaulage ne les améliore pas ; ces sols, au contraire, sont amendés par addition d'acide sulfurique qui réagit sur le CO^3Ca dont ils sont pourvus et le sulfate de Ca formé est suffisamment soluble pour que Ca déplace Na du complexe adsorbant ;

b) La réaction et le pouvoir tampon du sol, dont nous ne nous occuperons pas ici ;

c) La composition des solutions des sols, sujet qui sera développé plus loin.

**Méthodes proposées pour la détermination
des bases échangeables de l'acidité d'échange,
de la capacité d'absorption et de l'état
de saturation des sols.**

La détermination des cations échangeables est une opération facile à effectuer lorsque l'on se trouve en présence d'une zéolithe ou d'une permutite pure. Il suffit en effet de réaliser une série d'équilibres successifs entre le produit solide et une solution renfermant un cation échangeable (hydrogène ou métal). Le choix peut être effectué entre un acide dilué ou un sel neutre. L'échange peut

également être réalisé, en une seule fois, en presque totalité (par exemple à 99 %) par l'emploi d'une solution concentrée maintenue assez longtemps en présence d'une quantité restreinte du solide.

Dans le sol, la détermination des bases échangeables est beaucoup plus délicate en raison de la présence :

- 1° de sels directement solubles à l'eau et qu'il serait imprudent de chercher à éliminer par un lavage préliminaire ;
- 2° de composés peu solubles à l'eau mais dissous en milieu acide ou donnant lieu avec le cation utilisé pour l'échange à des doubles décompositions.

1. *Méthodes proposées pour la détermination des cations échangeables dans les sols exempts de sels solubles.*

En réalité tous les sols renferment des électrolytes directement solubles, mais en quantité pouvant être négligée devant les quantités des bases échangeables correspondantes.

Les nombreuses méthodes qui ont été proposées peuvent être considérées comme dérivant de celles de GEDROIZ (1912-1918) et de HISSINK.

La technique des opérations consiste à laver un échantillon de terre fine, placé sur filtre par de petites portions de la solution déplaçante. L'opération est répétée un très grand nombre de fois et les liquides provenant de chaque passage sont réunis et soumis à l'analyse.

Comme électrolytes déplaçants, GEDROIZ utilisa le chlorure d'ammonium en solution N et l'acide chlorhydrique en solution $0,05\ N$, agents qui exercent pourtant une action dissolvante sur les carbonates du sol.

De nombreuses méthodes destinées à éluder cet inconvénient ont été publiées.

I. — Méthodes utilisant des chlorures neutres.

A. MÉTHODE DE GEDROIZ [13]

Solution déplaçante : $ClNH^4N$.

Lorsque le sol contient des carbonates on peut déterminer CO^2 avant et après traitement. La correction est possible s'il n'y a qu'un

seul carbonate (de calcium ou de magnésium). Cette méthode n'est rigoureusement valable que si l'on cherche la somme des bases échangeables. L'erreur commise est d'ailleurs plus considérable si le carbonate est du CO^3Mg car il est plus soluble que CO^3Ca .

Modifications : a) KELLEY et BROWN [14] détruisent le $ClNH^4$ avant d'effectuer les dosages des cations déplacés, ils traitent ensuite la terre ayant fixé NH^4 par la soude et dosent l'ammoniaque déplacé. Ils constatent que les résultats obtenus sont exacts lorsque la teneur en CO^3Ca est $< 1 \%$.

b) CROWTHER et BASU [15] opèrent comme GEDROIZ mais à la température de 70° (1).

c) SOKOLOV [26] effectue la correction du CO^3Ca par une titration de la solution au moyen d'acide chlorhydrique.

d) GLERIA [17] propose l'usage de $ClNH^4$ $0,05 N$ et montre que les corrections de GEDROIZ ne sont pas toujours exactes.

B. MÉTHODE DE HISSINK [18].

Solution déplaçante $ClNa N$.

Cette méthode est surtout destinée à l'analyse des sols calcaires car le $ClNa$ exerce une moindre action dissolvante sur les carbonates alcalino-terreux.

La technique consiste en : 1° agitation de 25 à 50 gr. de terre avec 100 cc. de solution N de $ClNa$ chaud ; 2° repos d'une nuit, et décantation ; 3° lavage avec des portions successives de $ClNa N$ jusqu'à 2 litres de filtrat rassemblé dans deux litres séparés. On détermine le Ca dans chacun. La différence représente le Ca échangeable, car l'auteur admet que la quantité de CO^3Ca dissoute dans chaque litre est la même et que, d'autre part, toutes les bases échangeables sont dans le premier litre. (Pour la détermination des autres bases échangeables (Mg , K , Na) HISSINK emploie de façon analogue le $ClNH^4N$).

Il est pourtant bien évident que l' H échangeable déplacé par le sodium a le temps, avant d'être entraîné par lixiviation, de réagir sur les carbonates du sol ; ce phénomène doit apporter une cause d'erreur difficile à apprécier.

(1) Cette pratique paraît incorrecte car elle favorise la double décomposition entre les carbonates alcalino-terreux et $ClNH^4$.

En effet :

a) CHAPMAN et KELLEY [19] ont montré que la correction d'HIS-SINK est inexacte : il y a plus de CO^3Ca dissous dans le premier litre que dans le second conformément à ce qui vient d'être dit.

b) MENCHIKOVSKY et RAVIKOVITCH [20] ont montré que sur des sols très calcaires, les quantités de CO^3Ca dissoutes dans le premier et le second litre sont égales (l'acidité d'échange de tels sols est en effet très restreinte). Mais ils ont montré aussi que tout le Ca échangeable n'est pas passé dans le premier litre.

c) RAVIKOVITCH, PAGE et WILLIAMS [21] ont fait des remarques analogues.

d) TURIN [22] a proposé d'apporter une correction relative au CO^3Ca dissous par titration avec ClH , en présence de méthyl orange, des deux portions successivement recueillies.

C. MÉTHODE DE YARUSOV [23].

Solution déplaçante : $ClK\ N$.

Cette méthode est destinée aux sols renfermant du CO^3Ca . La solution obtenue est d'abord titrée à l'acide chlorhydrique en présence de méthylorange, puis on y dose le calcium et les autres bases.

Dans cette ingénieuse méthode, le Ca échangeable est donné par la formule suivante :

Ca échangeable = Ca total — Ca équivalent à l'alcalinité + Ca équivalent à l'alcalinité d'une solution obtenue en traitant de la même façon 1 gr. de CO^3Ca .

II. — Méthodes utilisant des solutions acides.

MÉTHODE DE GEDROIZ [24].

Solution déplaçante $ClH\ 0,05\ N$.

Cette méthode a été proposée par son auteur pour éviter la gêne due à la présence de $ClNH^4$ au cours des dosages. D'après lui, seules les bases échangeables et les carbonates passent en solution dans $ClH\ \frac{N}{20}$. Mais un tel traitement oblige nécessairement à des corrections.

a) AIYAR [25] propose d'opérer de la façon suivante avec les sols calcaires mais *exempts de chlorures* :

- 1° Lixiviation avec ClH 0,05 N ;
- 2° Titration de l'acidité de la liqueur ;
- 3° Titration des chlorures ;
- 4° Titration de CO^2 dans le sol original.

Les différentes données permettent d'effectuer les corrections nécessaires. Cependant l'usage d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique paraît très critiquable, car un tel acide exerce une action dissolvante sur les divers constituants du sol. C'est ce qu'ont bien montré KELLEY et BROWN [14] lesquels ont trouvé de l' Al , du Fe et du Mn dans les solutions provenant de l'attaque de terre par ClH 0,01 N .

J'ai vérifié moi-même, à maintes reprises, que ClH 0,05 N dissout des quantités appréciables d' Al au cours de son action sur les sols ; l'aluminium constituant les aluminosilicates des zéolithes et des permutites passe partiellement en solution au cours d'un traitement analogue.

Parmi les méthodes utilisant des acides, il faut citer celle de :

- b) BELGRAVE [26] qui utilise une solution d' $AlCl^3$ $M/60$.
- c) RICE WILLIAMS [27] enfin se sert d'une solution d'acide acétique 0,5 N . Pour les sols à carbonates il dose l'acide carbonique dégagé sous pression réduite et déduit, après calcul, le chiffre de Ca équivalent, de celui qui est donné par l'analyse de la solution.

III. — Méthodes utilisant des sels de métaux lourds.

A. SCHMUCK [28] emploie une solution 0,5 N de chlorure ou de sulfate de Ni . La terre est ensuite lavée et le Ni échangé par lixiviation à l'acide chlorhydrique 0,5 N . Le Ni et les bases sont enfin dosés dans la solution.

B. FIEGER, GRAY et REED [29] font agir sur le sol une solution titrée de nitrate de cuivre ; ils dosent le cuivre dans la solution, avant et après, et constatent que la différence est équivalente aux bases passées en solution.

Cette méthode n'est pas applicable aux sols calcaires et j'ai montré qu'elle devait alors être modifiée :

Technique personnelle.

J'ai cherché à déterminer la capacité d'échange comme le font les auteurs précités, à l'aide d'une solution de nitrate de cuivre, mais en dosant directement le cuivre, après avoir provoqué l'échange de celui-ci, au moyen d'une solution d'acétate de sodium concentrée. Le dosage final du cuivre est effectué par la méthode à la 8-hydroxyquinoléine.

Cette méthode paraît très préférable à la précédente. En effet, lorsque l'on traite la terre par un sel de cuivre en solution, il y a entre le carbonate de calcium et le sel cuivrique une double décomposition qui conduit à l'insolubilisation d'une quantité appréciable de cuivre variant avec la teneur en calcaire du sol et la durée du contact.

L'affaiblissement du titre de la liqueur cuivrique n'est dû que pour une part au phénomène d'échange des bases et ne peut donc servir de mesure à la capacité d'échange.

Si, par contre, on traite la terre, saturée de cuivre, par une solution concentrée du sel neutre d'un cation tel que Na , tout le cuivre absorbé passe en solution par échange de bases tandis que les oxy-carbonates de cuivre restent insolubles.

Technique.

1^o *Echange des bases contre le cuivre.*

A. RÉACTIFS : Solution de nitrate de cuivre à 10 %.

Alcool à 80°.

Acétate de sodium M (140 pour mille).

B. MODE OPÉRATOIRE : 25 gr. de terre fine sont placés dans un flacon avec environ 200 cc. de la solution de nitrate de cuivre et laissés en contact pendant 24 heures, au cours desquelles on agit à plusieurs reprises (1), on rassemble soigneusement toute la terre sur un Büchner en se servant d'alcool à 80°. On lave à plusieurs reprises avec cet alcool.

(1) L'échange est d'ailleurs assez rapide pour que l'on puisse se contenter de faire passer le nitrate de cuivre sur la terre placée dans un petit entonnoir de Büchner, on règle le vide de sorte que le liquide s'écoule goutte à goutte, un lessivage d'une heure suffit, dans ces conditions, pour saturer entièrement la terre par le cuivre.

Enfin, on verse sur la terre, par petites portions, de l'acétate de sodium en solution ; on règle le vide pour que l'écoulement se poursuive goutte à goutte et l'on recueille le liquide qui passe instantanément coloré en bleu par le cuivre échangé. On poursuit le lavage au delà de la disparition de cette teinte dans le liquide qui s'écoule (si l'on a suffisamment réduit la vitesse de filtration un volume de 200 cc. de la solution d'acétate est très suffisant pour assurer le passage en solution de tout le cuivre échangeable). Le liquide recueilli est amené à un volume exact (200, 250 cc.) dans une fiole jaugée.

2° Dosage du cuivre échangé par la 8-hydroxyquinoléine.

A. RÉACTIFS :

8-hydroxyquinoléine à 2,5 % dans l'acide acétique (1).

Rouge de méthyle (0,1 gr. dans 250 cc. de soude sensiblement $N/4$).

Soude sensiblement $N/4$ (30 cc. de lessive pour mille).

B. MODE OPÉRATOIRE : Un volume connu (20 ou 40 cc.) de la solution est prélevé et versé dans une fiole conique ; on ajoute quelques gouttes d'acide acétique et porte le liquide pendant quelques minutes à une douce ébullition afin d'en chasser l'alcool. Puis on ajoute, à chaud, un excès de la solution d'hydroxyquinoléine (1 cc. de cette solution précipite sensiblement 5 mgr. de Cu).

L'hydroxyquinoléinate de cuivre se sépare et précipite intégralement dans des conditions de $pH \geq 5,4$. La solution, riche en acétate de sodium, est suffisamment tamponnée pour que cette condition soit généralement vérifiée malgré l'addition du réactif acétique. Il est bon toutefois d'amener la réaction, à l'aide de soude diluée, jusqu'au virage du rouge de méthyle.

Il n'y aurait d'ailleurs pas d'inconvénient à amener le milieu à la neutralité ; la solution ne renfermant pas d'autres ions métalliques précipitables par la 8-hydroxyquinoléine.

La fiole est ensuite portée au bain-marie pendant une dizaine de minutes ; puis on verse le précipité sur un filtre en verre préalablement taré. On le lave plusieurs fois à l'eau bouillante. Enfin, on pèse après une dessiccation de trois heures à 105 degrés.

(1) 2,5 gr. du produit sont dissous dans 4 cm³ d'acide acétique, au besoin en chauffant légèrement et l'on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Le poids du précipité, multiplié par 0,1806, donne le poids du cuivre contenu dans la prise d'essai. Ce coefficient correspond au composé $[(C^9H^6ON)^2Cu]$ parfaitement sec et tel qu'il est obtenu par dessiccation à 105 degrés.

Le dosage du cuivre pratiqué de cette manière sur des solutions de titre connu en cuivre a donné des résultats satisfaisants dont voici quelques exemples :

Prise d'essai Cu en mgr.	Trouvé Cu en mgr.
14,18	14,44
14,18	14,177
14,18	14,45
28,36	28,49
42,54	42,63
56,72	56,61

Mais la question se pose encore de savoir quelle est, même avec la modification apportée, la valeur réelle de la méthode basée sur le déplacement des bases échangeables par le nitrate de cuivre.

Les méthodes citées dans le précédent paragraphe et utilisant des sels de métaux lourds sont plutôt destinées à la détermination de la somme des bases échangeables — la capacité d'échange — qu'à la détermination de chacune des bases échangées.

IV. — Méthodes utilisant des solutions alcooliques de sels neutres.

Ces méthodes présentent l'avantage de la moindre solubilité des carbonates et des sulfates en milieu alcoolique qu'en milieu aqueux. Elles ne paraissent pas cependant devoir se généraliser.

a) Des solutions alcooliques de chlorure de *Ba* ont été utilisées par les auteurs suivants :

BURGESS et BREAZALE [30]. SMOLIK [31]. BOBKO et ASKINASI [32]. GLERIA [47].

b) Des solutions alcooliques de *ClK* par :

CHAPMAN et KELLEY [12].

c) Des solutions de SO^4Na^2 par :

GEHRING [33].

**2. Méthodes proposées pour la détermination
des cations échangeables
dans les sols contenant des sels solubles.**

Les sels solubles présents dans certains sols sont la source de deux causes d'erreurs dans la détermination des bases échangeables.

1^o *Cause d'erreur par excès* nécessitant une correction, comme dans le cas des sols contenant des carbonates, pour les cations dissous mais ne provenant pas du complexe échangeable.

2^o *Cause d'erreur par défaut* car les sels peuvent se trouver en quantité suffisante pour empêcher le déplacement des bases échangeables correspondantes. Par exemple si le sol renferme beaucoup de SO^4Ca on ne peut arriver à déplacer tout le calcium, parce que la liqueur d'échange dissout toujours un peu de SO^4Ca .

I. — Méthodes utilisant des solutions de sels neutres.

MÉTHODE DE RICE WILLIAMS [34].

Dans le but de déterminer la somme des bases échangeables dans les sols exempts de carbonates mais contenant des sulfates et des chlorures solubles, on traite l'échantillon de terre par l'acide acétique dilué (comme plus haut). La solution est évaporée puis le résidu est incinéré pour transformer les sels en oxydes et carbonates ; on titre le résidu final par ClH et CO^3Na^2 en retour.

Plusieurs auteurs utilisent, dans le même but, l'acétate d'ammonium en solution *N*. Tels KELLEY [35], BRAY et WILLHITE [36], PRIANISHNIKOV [37], SCHOLLENBERGER et DREIBELBIS [38].

Cet électrolyte est susceptible de donner de très bons résultats pour la détermination de la capacité d'échange, en raison de son pouvoir tampon qui permet à l'ion NH^4 de remplacer entièrement l'hydrogène échangeable.

II. — Méthode à l'acide carbonique de Gedroiz [39].

Solution déplaçante : Bicarbonate de calcium.

Cette technique a pour objet la détermination du sodium échangeable dans les sols alcalins. L'auteur remarque que si les sels de sodium sont abondants, on peut commencer par laver la terre à

l'eau en s'arrêtant dès qu'apparaît en solution un peu d'humus ce qui est le signe de la mise en solution du sodium échangeable.

3. *Détermination de l'hydrogène échangeable et de la capacité de saturation des sols.*

D'une grande importance agronomique, l'état de saturation en bases du complexe échangeable permet de calculer les apports d'amendement nécessaires.

Bien que la détermination de l'hydrogène échangeable, comme celle de la capacité de saturation des sols soit indépendante de la détermination des cations échangeables, en particulier du magnésium, il n'est peut-être pas inutile de rappeler très brièvement les procédés utilisés dans ce but.

Si nous envisageons les choses du simple point de vue de l'analyse, les mesures de la capacité de saturation (T) et de l'hydrogène échangeable ($T - S$) doivent permettre de calculer la somme des bases échangeables S et de confronter le résultat avec ceux qui sont obtenus par une autre méthode.

La méthode de détermination de l'hydrogène échangeable de HISSINK [40] est à l'origine de celles qui sont habituellement utilisées. Elle consiste à mettre des quantités égales de terre en présence de quantités variées et croissantes de $Ba(OH)^2$ en solution dans le même volume d'eau. Sur un graphique on porte, en abscisses les quantités de baryte ajoutées, et, celles qui restent en solution après équilibre, en ordonnées. On prolonge la partie droite de la courbe obtenue jusqu'à l'intersection avec l'axe des x . Ce point donne la quantité de baryte qui correspondrait à la saturation ($T - S$).

Pour obtenir la capacité de saturation totale, on commence par désaturer le sol, c'est-à-dire par remplacer ses bases échangeables par des ions H en lixiviant la terre avec un acide dilué $\left(ClH \frac{N}{20} \right)$.

De nombreux auteurs ont fait la critique de cette méthode, et l'ont utilisée avec quelques variantes (de SIGMOND et GLERIA [41], PURI [42], VEITCH [43], PIERRE et WORLEY [44], ALBERT [45], JENSEN [46]).

Si les indications obtenues en traitant le sol par une base forte comme la baryte peuvent être d'une grande utilité pour évaluer les besoins en chaux, d'après l'état de saturation $\nu = 100 \frac{S}{T}$, si par

conséquent les résultats obtenus sont d'une réelle importance pratique il faut pourtant remarquer que la fixation de $Ba(OH)^2$ ou de $Ca(OH)^2$ n'a qu'un rapport lointain avec les phénomènes d'échange de bases. Il s'agit en réalité de quelque chose de très différent ; en particulier remarquons que la réversibilité des bases ainsi fixées n'est pas complète. D'ailleurs, même en ce qui concerne la détermination de l'hydrogène échangeable, on constate qu'il faut beaucoup plus de base pour amener le sol d'un pH à une valeur supérieure, qu'il n'en est libéré en ramenant le pH de sa nouvelle valeur à sa valeur primitive. JORET, MALTERRE et M^{lle} CAZABAN [47] utilisent pour déterminer l'état de saturation (bases fixées % de la capacité d'absorption, soit $\nu = 100 \frac{S}{T}$) (1) des sols de limon, une solution d'eau de chaux au lieu d'eau de baryte. J'ai moi-même employé la même méthode qui est particulièrement simple ; mais les chiffres trouvés pour la capacité d'absorption T et pour l'hydrogène échangeable ($T - S$) sont beaucoup plus élevés que ceux qu'on obtient par d'autres méthodes (capacité d'échange déterminée au cuivre, hydrogène échangeable déterminé par titration de l'acidité d'échange après lixiviation avec une solution de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium).

La méthode d'HUTCHINSON et Mc. LENNAN [48] est l'une des plus répandues ; elle met en œuvre une solution de bicarbonate de Ca pour la détermination de l'hydrogène échangeable.

La méthode de DAIKUCHARA [49] consiste à traiter le sol par une solution de chlorure de potassium et à titrer l' H échangé par la soude.

Cette technique n'est sans doute valable que pour les sols exempts de calcaire.

On peut enfin imaginer de très nombreuses techniques telles que la désaturation totale par l'acide chlorhydrique $N/20$, qui, en même temps, élimine une bonne part des carbonates, puis l'échange des ions H contre Ca à l'aide d'une solution de Cl^2Ca , le déplacement du Ca fixé à l'aide d'une solution concentrée de $ClNa$ ou de ClK . On dose enfin le Ca dans la solution. Cette méthode m'a donné pour

(1) Ces auteurs déterminent les bases échangeables (S) par lixiviation avec ClH 0,05 N , mais ils ne tiennent pas compte, semble-t-il, du Ca provenant du $CO_3 Ca$, présent dans le sol envisagé en quantité égale à 0,9 %.

l'évaluation de la capacité d'échange de bons résultats sur des sols de limon.

Mais cette question se trouvant un peu en dehors du sujet de ce travail, j'arrêterai ici l'examen de la littérature technique.

4. Méthodes de détermination des bases échangeables par électrodialyse.

L'électrodialyse, utilisée par de nombreux chercheurs, parmi lesquels il faut citer MATTSON [50], HUMFELD et ALBEN [51], BRADFIELD [52], WILSON [53], WALKER, FIRKINS et BROWN [54] CROWTHER et BASU [55], LÖDDESÖL [56], SALGADO et CHAPMAN [57], etc... comporte des causes d'erreurs du même ordre que les méthodes précédentes.

- a) les sels solubles sont également extraits ;
- b) l'acidité d'échange dissout également les carbonates.

D'après les auteurs cités les résultats sont comparables à ceux qui sont obtenus par déplacement à l'aide de solutions de sels neutres.

Recherches personnelles.

Il s'agissait de rechercher une technique d'extraction du magnésium échangeable aussi simple que possible, permettant la détermination simultanée du calcium échangeable et offrant les meilleures garanties de fidélité.

Choix de l'électrolyte déplaçant.

Celui-ci est déterminé par le souci d'éviter les deux sources d'erreurs les plus fréquentes :

1° Dissolution des carbonates de calcium et magnésium par double décomposition.

2° Dissolution des carbonates, oxydes, etc... par suite de l'acidité d'échange (mise en liberté de cations H par remplacement dans le complexe échangeable des terres non saturées).

Pour répondre à la deuxième condition il était nécessaire de choisir un sel dont la solution fût fortement tamponnée, un sel d'acide faible et de base forte, par exemple l'acétate de sodium, de potassium ou d'ammonium.

Nous avons vu plus haut que l'acétate d'ammonium est employé par de nombreux auteurs ; il a été utilisé récemment par M. BASTISSE au cours d'un travail sur la magnésie dans les sols de France [57]. Cependant on sait que les sels ammoniacaux donnent lieu à des doubles décompositions appréciables avec les carbonates alcalino-terreux. On sait aussi que les sels de sodium ne présentent que pour une faible part des phénomènes semblables ; ce sont de telles considérations qui ont amené HISSINK à proposer le $ClNa$ pour l'étude des sols renfermant du carbonate de calcium. M. BASTISSE a utilisé le même électrolyte pour les sols calcaires.

Pourtant la distinction artificielle entre sols calcaires et non calcaires est sujette à caution. En pratique, presque tous les sols renferment des carbonates alcalino-terreux en plus ou moins grande proportion. Si bien qu'il paraît très arbitraire de décider, suivant les cas examinés, l'emploi du sel ammoniacal ou celui du sel sodique. Bien plus, l'usage du chlorure de sodium, non tamponné, conduit à des erreurs par excès du fait de l'action de l'acidité d'échange sur les carbonates. Et, par ailleurs, il paraissait plus satisfaisant de pouvoir utiliser le même électrolyte dans tous les cas.

L'usage d'une solution d'acétate de sodium, à la fois bien tamponnée et ne donnant lieu qu'en très faible proportion aux phénomènes de double décomposition avec le calcaire, m'a paru s'imposer. La concentration a été choisie comme d'habitude, c'est-à-dire normale. J'ai d'ailleurs comparé l'importance de la double décomposition entre les carbonates de calcium et de magnésium d'une part, et les solutions normales d'acétate d'ammonium et de sodium d'autre part.

2 gr. de carbonate de Ca ou 1 gr. de CO^3Mg sont agités pendant 3 heures avec 250 cc. de la solution normale du sel envisagé. On centrifuge et prélève 100 cc. pour analyse. Les quantités de calcium et magnésium passées en solution et exprimées en milligrammes sont les suivantes :

Traitement à l' :	Ca (mgr. dans 250 cm ³)	Mg (mgr. dans 250 cm ³)
Acétate d' NH^4	31,70	229
Acétate de Na	3,70	39,2

L'acétate de sodium dissout 8,5 fois moins de calcium du carbonate que l'acétate d'ammonium, et 5,8 fois moins de magnésium du carbonate. D'autre part, il est à remarquer que la double décomposi-

tion du carbonate de magnésium est beaucoup plus importante que celle du carbonate de calcium.

Evidemment l'importance des doubles décompositions qui s'effectuent pendant la lixiviation d'un sol peut être de beaucoup moindre. L'état physique des carbonates, la taille des grains doivent influencer directement sur le phénomène. Quoi qu'il en soit, les chiffres précédents conservent leur valeur relative et montrent que l'usage de l'acétate de sodium doit être préféré à celui de l'acétate d'ammonium.

Détermination du Ca et du Mg échangeables.

Le procédé utilisé pour le déplacement des bases est habituellement celui de la lixiviation d'une masse restreinte de terre placée sur filtre par des portions successives de solution saline. Une série d'équilibres successifs provoque ainsi le déplacement des bases par le cation en solution.

La simplicité de l'opération ainsi conduite l'a fait adopter par nombre d'auteurs. On doit cependant remarquer : 1° que le lavage sur filtre n'est pas d'une efficacité absolue ; en présence des sels alcalins en solution (principalement des sels de sodium) la terre se colmate rapidement et devient par places imperméable, si bien que la lixiviation n'intéresse qu'une partie de la masse ; 2° l'opération nécessite l'emploi de volumes considérables de liquide et par conséquent permet la dissolution par double décomposition d'une quantité très appréciable de carbonates alcalino-terreux.

C'est pourquoi j'opère de la façon suivante :

25 gr. de terre fine, séchée à l'air, sont placés dans un goulot d'un litre avec 500 cc. d'une solution d'acétate de sodium *M*. La masse est brassée pendant 3 heures par retournement à l'aide d'un agitateur mécanique tournant à la vitesse d'environ 20 tours à la minute.

L'équilibre est pratiquement atteint en 3 heures.

On peut prévoir que cet équilibre représente la libération de la presque totalité des bases échangeables (*Ca*, *Mg*, *K*).

Supposons en effet que nous ayons à faire à un sol dont la teneur en bases échangeables soit de 15 milliéquivalents pour 100 gr. ce qui représente une quantité déjà appréciable.

Dans 25 gr. de terre il y a donc $\frac{15}{4} = 3,75$ milliéquivalents qui se

trouvent en concurrence avec 500 milliéquivalents de sodium soit dans le rapport de $\frac{7,5}{1.000}$. Il est donc légitime de penser que l'équilibre sera fortement déplacé dans le sens de formation de la terre sodique et que par conséquent le déplacement des bases du sol sera presque entièrement réalisé.

Dans la pratique les choses sont toutefois plus complexes. En effet, nous avons vu que la double décomposition du carbonate de calcium amène la solution d'une quantité appréciable de calcium ; chaque fois que la terre renferme un peu de CO^3Ca la liqueur d'extraction est surchargée en cet élément et, en conséquence, le déplacement du calcium échangeable est moins poussé.

Est-il donc nécessaire de répéter la même opération avec de nouvelles portions d'acétate de sodium, une seconde ou même une troisième fois pour extraire la totalité du calcium échangeable ? La double décomposition du calcaire provoque dès la première opération le passage en solution de calcium ; il est clair que le même phénomène se répètera au cours des extractions suivantes.

Un exemple concret permettra d'illustrer les faits :

a) 25 gr. de terre fine de limons, séchée à l'air et contenant 0,3 % de calcaire sont agités pendant 3 heures avec 500 cc. d'acétate de sodium *M*. Après repos d'une nuit, on centrifuge et sépare la plus grande partie de la solution. Cette solution analysée montre qu'il a été extrait 63 mgr. 25 de calcium.

Ce chiffre rapporté à 100 gr. de terre devient 253 mgr. ou 12,6 milliéquivalents.

b) On ajoute à la terre déjà traitée une nouvelle portion de 500 cc. d'acétate de sodium, agite, repose et centrifuge. La solution analysée, montre, déduction faite du calcium déjà dissous et restant dans le petit volume de la première solution impossible à séparer, qu'il a été extrait : 6 mgr. 5 de *Ca*.

Ce chiffre rapporté à 100 gr. de terre devient 26 mgr. ou 1,3 milliéquivalent.

c) La même opération répétée une troisième fois montre qu'il a été extrait 8 mgr. 8 de calcium. Soit pour 100 gr. de terre : 35 mgr. 2 ou 1 milliég. 75.

Ainsi donc les quantités de calcium extraites lors de la 2^e et de la 3^e opération sont du même ordre de grandeur ; la 3^e extraction

mettant en solution un peu plus de calcium que la seconde (1). Il semble donc que si tout le calcium échangeable n'est pas passé en solution dès la première opération — ainsi qu'il est très probable — il est pourtant impossible de mettre le fait en évidence au moyen de nouvelles extractions, en raison du phénomène de double décomposition du carbonate de calcium.

Pratiquement impossible à réaliser dans le cas des sols renfermant même très peu de calcaire, le déplacement du calcium échangeable est toujours incomplet, même après un grand nombre d'extractions. Par contre, la quantité totale de calcium mise en solution dépasse alors la quantité de calcium échangeable de tout le calcium solubilisé par double décomposition.

Il est clair d'ailleurs que les mêmes erreurs affectent les déterminations effectuées par lixiviation sur filtre.

Dans la pratique courante, une seule extraction de 25 gr. de terre au moyen de 500 cc. de solution d'acétate de sodium *M* suffit donc à la détermination du calcium échangeable, étant bien entendu que cette détermination est approximative et exacte à environ 10 % près.

En ce qui concerne le magnésium échangeable, dont la quantité présente dans les sols est généralement de beaucoup inférieure à celle du calcium échangeable, le déplacement de cet élément est, dès la première extraction, beaucoup plus poussé : 1° parce que le magnésium est plus facilement déplacé que le calcium et 2° par ce que la concentration en magnésium de la solution extractive reste très faible. Une teneur en magnésium échangeable de 1 milliéquivalent pour 100 gr. représente une quantité déjà élevée. Dans 25 gr. d'une terre semblable se trouve donc 0 milliéq. 25, l'extraction par 500 cc. d'acétate de sodium *M* met ces 0,25 milliéquivalents de *Mg* en concurrence avec 500 milliéquivalents de sodium. Soit un rapport

$$\frac{Na}{Mg} = \frac{2000}{1}.$$

On conçoit que, dans ces conditions, le déplacement du magnésium soit presque intégral dès la première extraction.

Pratiquement, en effet, je n'ai trouvé dans les terres étudiées — où ne figurait, il est vrai, aucun échantillon dolomitique — que des quantités de magnésium indosables à la deuxième reprise par 500 cc. de solution déplaçante.

(1) On pourrait tenter d'expliquer ce fait, à première vue curieux, en admettant une usure progressive du calcaire au cours de l'agitation mécanique.

En résumé : 1^o Une seule extraction de 25 gr. de terre par agitation de 3 heures avec 500 cc. d'acétate de sodium *M* fournit la totalité du magnésium échangeable.

2^o La même opération déplace la presque totalité du calcium (on peut l'estimer approximativement à 90 %). Mais il est impossible d'obtenir un chiffre rigoureux pour le calcium échangeable, sauf en l'absence complète de calcaire.

Toutefois l'approximation atteinte dans les mesures doit suffire à l'appréciation des réserves du sol en éléments échangeables.

On peut se demander d'ailleurs s'il y a un grand intérêt à connaître avec exactitude les teneurs en bases déplaçables, en dehors d'un point de vue purement spéculatif.

Toute l'importance en vient en effet de ce que l'on considère les bases échangeables comme la réserve des éléments assimilables.

Pourtant les difficultés mêmes rencontrées au cours de leur détermination doivent attirer notre attention sur l'importance des phénomènes de solubilisation progressive et de double décomposition qui permettent aux éléments présents sous forme insoluble d'entrer cependant en solution.

La réserve de cations nutritifs se trouve donc en dernière analyse dans les différents composés relativement insolubles du sol. Si bien que la notion de quantité de bases échangeables perd de son importance.

Par contre la répartition relative des cations fixés dans le complexe absorbant revêt une signification profonde puisqu'elle reflète exactement leur répartition dans la solution du sol. C'est donc dans cette voie et cet esprit que les investigations ont été dirigées.

IMPORTANCE PRÉPONDERANTE DES RAPPORTS DE CATIONS DANS LES SOLUTIONS DES SOLS.

Le magnésium, constituant des sols, élément nutritif de la plante, doit être considéré comme l'un des facteurs essentiels de la végétation.

De cette notion, de nombreux travaux ont apporté des preuves certaines. L'historique rapide en sera fait au chapitre suivant.

Du point de vue pratique on a pourtant souvent opposé aux recherches théoriques un bon nombre de tentatives infructueuses. L'apport d'engrais magnésiens à des sols en place ne s'est souvent

traduit par aucune amélioration sensible du rendement, bien qu'il en soit résulté fréquemment une modification de composition de la récolte.

Les expériences portant sur les engrais magnésiens ont été effectuées — à de rares exceptions près — au hasard des possibilités matérielles, sur des terrains quelconques et variés.

Il est possible que les résultats apparemment contradictoires proviennent d'un emploi parfois irrationnel des engrais magnésiens, de l'addition du magnésium à des sols qui pouvaient n'en avoir aucunement besoin.

Prenons bien garde par conséquent d'en tirer des conclusions sur l'opportunité ou non d'un apport de magnésium. Car pour la vie de la plante, comme pour celle de toute cellule vivante, c'est l'équilibre entre les éléments nutritifs qui importe au plus haut point.

Et si, pour simplifier le problème, on n'envisage que les trois éléments nutritifs Ca , Mg , K , on constate, par culture sur solutions nutritives, que si l'on fixe *a priori* la concentration de l'un des constituants, par exemple du Ca , et si l'on fait varier Mg et K , l'optimum est réalisé pour des concentrations également définies en Mg et K . Cet optimum de rendement correspond à des valeurs définies des rapports $\frac{Ca}{Mg}$ et $\frac{Ca}{K}$.

La présente notion rejoint celle de l'« antagonisme » des ions et correspond à une propriété générale de la cellule vivante (sans doute à l'adsorption par les colloïdes).

En ce qui concerne le sol, on voit combien il peut être vain de se contenter de la détermination de la teneur en « élément assimilable » et qu'il est nécessaire de déterminer simultanément les fractions assimilables des principaux éléments nutritifs du sol.

On ne saurait en effet conclure à l'opportunité de l'apport de l'un ou de plusieurs d'entre eux sous forme d'engrais, qu'après en avoir déterminé les rapports.

Et, pour en revenir au magnésium, il est clair qu'un terrain pauvre en Mg assimilable et en même temps pauvre en calcium (ceci sans préjuger des teneurs absolues qui ont sans doute leur importance) ne réclame pas d'engrais magnésien mais que cet engrais sera utile à une terre riche en calcium assimilable et pauvre en magnésium assimilable.

Ayant ainsi posé le problème, il restait à trouver une méthode

d'investigation capable de donner simplement les valeurs au moins relatives des rapports suivant lesquels ces éléments sont offerts au système racinaire des végétaux.

MÉTHODES PROPOSÉES POUR LA DÉTERMINATION DES RAPPORTS.

J'admettrai en première analyse que le contingent de ces derniers a pour origine les éléments directement solubles à l'eau du sol et ceux qui passent dans la même solution par échange de bases. Il est bien entendu que la méthode idéale consiste à effectuer l'analyse de la solution du sol, de ce liquide qui l'imprègne et qui y circule normalement.

On connaît les procédés ingénieux qui ont été proposés et mis en œuvre dans ce but (méthode d'A. Th. SCHLÆSING par déplacement lent, procédés utilisant de hautes pressions, techniques de centrifugation). Cependant l'extraction de la solution du sol est une opération délicate et laborieuse et, par ailleurs, la concentration de cette solution est très faible. Les difficultés de l'opération s'accroissent donc du fait qu'il faut en extraire en volume assez considérable pour en effectuer l'analyse avec exactitude.

On a quelquefois remplacé cette extraction de la solution du sol par une lixiviation de la terre au moyen d'un certain volume d'eau pure ; par exemple en agitant très simplement dans un flacon, et pendant un temps suffisamment prolongé, un mélange de terre et d'eau. Les éléments passés en solution sont dosés dans la liqueur après filtration.

On peut considérer, en première approximation, que les chiffres obtenus par ce procédé correspondent à une dilution de la solution du sol. Cette correspondance ne se vérifie cependant que pour des quantités d'eau modérées par rapport à la quantité de terre en expérience. Il est clair en effet que les concentrations en éléments provenant de l'échange des bases dépendront de la concentration en sels solubles de l'échantillon de terre. Et il est non moins clair que la concentration en sels solubles du liquide obtenu par lixiviation du sol ne saurait atteindre celle de la « solution du sol » enrichie par un séjour prolongé dans la terre.

Les résultats obtenus par traitement semblable de divers échantillons de sols ne pourront donc être que très difficilement comparables entre eux ; les sols traités présentant des richesses différentes

en éléments directement solubles à l'eau. Quelques observations personnelles viennent à l'appui de l'opinion émise ici que les masses et les proportions relatives d'éléments mis en solution par échange de bases dépendent, dans une certaine mesure, de la concentration originale en électrolyte du liquide d'extraction.

	Solutions extractives d'acétate de sodium								
	M/20			M/50			M/100		
	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca/Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca/Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca/Mg</i>
mbs-la-Ville (argi- leuse)	4	0,45	8,9	2,42	0,286	8,5	1,73	0,132	13
sinet (humifère)...	3,94	0,20	19,7	2,84	0,128	22,2	2,44	0,12	20,3
ulé (limons)	1,234	0,294	4,2	0,765	0,166	4,6	0,57	0,1	5,5

Les chiffres sont exprimés en milliéquivalents gr. pour 100 gr. de terre.

Il convient également de rappeler les résultats de M. R. CHAMINADE dont une expérience est particulièrement frappante en ce qui concerne cette question [58].

« Le sol (1) lavé et séché a été placé au contact de solutions de *HCl* (2) de concentrations *N/200*, *N/100*, *N/50*, *N/20*. Le rapport sol/eau étant maintenu constant (1,25). Les solutions ont été prélevées après 24 heures de contact (3).

Concentration des solutions d' <i>HCl</i>	Par litre de solution (milliéq.)			Pour 100 gr. de sol. (milliéq.)			Rapports équival.		
	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>K/Ca</i>	<i>Mg/Ca</i> (4)	<i>K/Mg</i>
<i>N/200</i>	5,7	0,09	0,72	0,46	0,0073	0,057	0,016	0,125	0,125
<i>N/100</i>	10,8	0,08	1,09	0,86	0,0064	0,087	0,007	0,100	0,073
<i>N/50</i>	19,8	0,21	2,20	1,58	0,0160	0,176	0,011	0,110	0,100
<i>N/20</i>	48,0	0,27	4,40	3,84	0,020	0,350	0,006	0,091	0,061

(1) Ce lavage préalable a pour but de priver le sol de ses éléments directement solubles. M. CHAMINADE en effet se proposait d'étudier dans ce travail « le complexe absorbant et les solutions des sols ».

(2) L'acide chlorhydrique utilisé ici comme électrolyte doit échanger son hydrogène contre les bases échangeables. On est autorisé à admettre que les phénomènes d'échanges seraient identiques si on avait utilisé comme électrolyte un sel neutre, dont la base se fût échangée par un processus semblable.

(3) Dans mes expériences ce temps de contact est réduit à 3 heures mais le « contact » lui-même est rendu plus homogène par une agitation régulière.

(4) Ces chiffres correspondent à des rapports *Ca/Mg* exprimés en équiv. dans le tableau suivant :

<i>N/200</i>	8
<i>N/100</i>	10
<i>N/50</i>	9,1
<i>N/20</i>	11

« Lorsque la concentration en électrolytes de la solution augmente, la quantité de Ca déplacée croît proportionnellement à la concentration de la solution. La courbe des quantités déplacées en fonction de cette concentration est sensiblement une droite...

« La courbe de déplacement de Mg en fonction de la concentration de la solution présente un point d'inflexion très net entre $N/100$ et $N/50$.

« Le rapport Mg/Ca varie notablement quoique dans des proportions moins élevées que le rapport K/Ca .

« Il passe de la valeur 0,125 ($Ca/Mg = 8$) en solution $N/200$ à 0,09 ($Ca/Mg = 11$) en solution $N/200$ (valeur dans le sol : 0,129) ($Ca/Mg = 7,7$). »

Les faits établis par M. CHAMINADE sur une « terre à briques neutre, non calcaire » peuvent être généralisés aux sols agricoles, ainsi qu'il ressort de mes expériences, au moins en ce qui concerne la variation du rapport Ca/Mg échangé. Au cours de ces essais, l'échange des bases de différents sols a été provoqué au moyen de solutions diluées d'un sel neutre (acétate de sodium), solutions tamponnées. Aucun lavage des sols n'a été effectué pour éliminer les éléments directement solubles à l'eau. On peut considérer en effet que le titre en électrolytes de la solution n'est pas sensiblement modifié par les sels solubles du sol, à condition d'opérer avec un volume suffisant de liquide (Rapport $\frac{\text{solution}}{\text{terre}} = 10$). Par contre le lavage, même rapide, d'un sol ne se réaliserait pas sans modification de la répartition des bases échangeables dans le complexe absorbant en raison même du phénomène étudié ici, c'est-à-dire en raison de la dilution des sels solubles opérée par ce lavage.

Les résultats obtenus, résumés dans le tableau ci-dessus (p. 165), montrent une variation évidente, mais cependant étroite du rapport Ca/Mg dans les solutions résultant de l'échange avec des solutions dont les titres en électrolytes sont respectivement $M/100$, $M/50$, $M/20$. Ils indiquent en outre que le sens de variation de ce rapport, indiqué par M. CHAMINADE, ne peut être généralisé.

Ils confirment cependant que, pour un titre sans doute voisin de $M/50$, il y a une inversion dans le sens de variation du rapport Ca/Mg . Inversion qu'il est possible d'attribuer au Mg .

On a remarqué que la composition des solutions du sol est ici

considérée (toute question de pH mise à part) comme résultant en définitive de l'interaction des éléments directement dissous sur ceux du complexe échangeable (s'il est toutefois possible de séparer ainsi les phénomènes au moins mentalement). On pensera peut-être qu'il suffirait de connaître la teneur du sol en éléments directement solubles et la répartition des bases échangeables dans le complexe, pour être en mesure de calculer les différents équilibres d'échange et par conséquent de connaître la composition de la solution du sol.

Pourtant, en supposant résolu le problème de la détermination des éléments directement solubles, problème apparaissant comme très délicat, le calcul de l'équilibre d'échange avec les bases échangeables du sol serait encore très difficile. Ce calcul suppose en effet la connaissance du « coefficient d'échange » propre à deux cations déterminés, coefficient qui, comme l'a montré G. AUSTERWEIL, dépend, pour les permutites, de la composition de ces substances, en particulier du rapport Si/Al , et dont la valeur, en ce qui concerne les sols, est naturellement variable avec la constitution du complexe d'échange.

TECHNIQUE DE DÉTERMINATION DES RAPPORTS Ca/Mg DONNANT DES VALEURS RELATIVES.

Les considérations précédentes m'ont fait rejeter le procédé de traitement des sols par l'eau pour la raison simple indiquée plus haut que les résultats obtenus sur des sols différents ne pouvaient être comparés entre eux et ne donnaient pas une image assez fidèle de la répartition des éléments dans la solution du sol ; il peut en effet être considéré comme *un traitement du sol support-du-complexe-échangeable au moyen d'une solution diluée dont la concentration est variable et dépend de la teneur du sol en éléments directement solubles* ; concentration d'ailleurs toujours inférieure à celles des solutions du sol en place.

L'une des caractéristiques de l'échange des bases est que cet échange se réalise sans modification de la concentration en équivalents de la solution ; je me suis donc proposé la recherche d'une technique mettant en œuvre une solution dont la concentration serait constante et servirait aux déterminations sur tous les échantillons.

Cette concentration devait être telle qu'elle permit l'extraction de

quantités dosables des éléments étudiés et que, de plus et surtout, elle ne s'écartât pas trop de la concentration moyenne des solutions des sols.

En se référant aux chiffres de A. Th. SCHLÆSING, on calcule qu'ils correspondent à des solutions dont les concentrations exprimées en valences-grammes par litre sont très voisines des valeurs suivantes :

$$\frac{1}{100} \qquad \frac{1}{80} \qquad \frac{1}{20}$$

Les premières extractions furent donc effectuées au moyen de solutions diluée de sels neutres, dans le but de comparer les résultats obtenus par l'usage de solutions dont les concentrations étaient choisies dans les limites de celles des solutions du sol, c'est-à-dire

$$\frac{1}{100} \qquad \frac{1}{50} \qquad \frac{1}{20}$$

exprimées en valences-grammes par litre.

Le choix de l'électrolyte n'était pas non plus indifférent. On sait, en effet, que la plupart des sols renferment de l'hydrogène échangeable ; c'est le cas surtout des limons décalcifiés dont le complexe échangeable est désaturé. Or, l'hydrogène échangé contre un cation dissous abaisse le *pH* du milieu, il y a acidification de la solution par suite de la formation de l'acide libre de l'électrolyte primitif. Il fallait absolument éviter un tel abaissement du *pH* à la faveur duquel seraient passés en solution des constituants (en premier lieu les oxydes et les carbonates) qui restent normalement insolubilisés dans les sols en place. Il était donc nécessaire d'arrêter le choix à un sel dont la solution fût suffisamment tamponnée (1) pour que son *pH* ne variât que dans des limites étroites. J'ai choisi l'acétate de sodium qui, par ailleurs, ne donne lieu qu'à des doubles décompositions restreintes avec les carbonates.

(1) Le sol lui-même possède des propriétés tampons, qu'il doit pour une grande part à l'échange de ses cations, d'où l'impossibilité de compter sur cette propriété lorsqu'on se propose l'étude de l'échange des cations avec des sels neutres, et la détermination des équilibres.

VALEURS DU RAPPORT $\frac{Ca}{Mg}$ OBTENU EN TRAITANT LE SOL
PAR DIFFÉRENTS RÉACTIFS.

	Eau pure	CH^3CO^2Na		
		$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{50}$	$\frac{M}{100}$
Combs-la-Ville (argileuse)	»	8,9	8,5	13
Vésinet (lumifère).....	»	19,7	22,2	20,3
Taulé (limons).....	6,2	4,2	4,6	5,5
Marcilly 1 (calcaire)	20,9	»	18,8	»
Marcilly 3 (calcaire)	11,4	»	9,06	»
Marcilly 5 (calcaire)	5,3	»	5,4	»

— Les déterminations faites par traitement à l'eau pure l'ont été après agitation de 3 heures de 100 gr. de terre avec 250 cc. d'eau distillée.

— Les autres sont faites après agitation de 3 heures de 50 gr. de terre avec 500 cc. de la solution.

Il était également utile d'employer pour la lixiviation du sol un volume de solution suffisant pour que les sels directement solubles ne vinssent pas modifier de façon sensible la concentration de la solution extractive. Afin que cette concentration pût être considérée comme constante et que l'échange des bases s'effectuât dans des conditions aussi voisines que possible dans les divers échantillons de sols étudiés, le traitement fut effectué dans des conditions telles que le rapport $\frac{\text{solution}}{\text{terre}}$ fût égal à 10. Autrement dit 50 gr. de terre sont versés dans un flacon avec 500 cc. de la solution d'acétate de sodium. Le flacon est bouché et soumis à une agitation circulaire de 3 heures. Ce temps de 3 heures est celui même qui avait été trouvé très suffisant pour l'échange des bases avec une solution moléculaire. Après quoi on laisse décanter, puis on filtre sur un double filtre de papier plissé. Si besoin est on centrifuge le filtrat qui doit être parfaitement clair.

La centrifugation paraît en effet s'imposer pour l'élimination des particules en suspension (argile colloïdale, etc.) en raison de la rapidité de l'opération ainsi conduite. La filtration sur bougie poreuse est beaucoup plus longue et sans doute à rejeter par ailleurs en raison des adsorptions et des échanges de bases qui s'effectuent dans la masse poreuse, phénomènes modifiant la composition du liquide qui la traverse.

La liqueur obtenue, dont on prélève un volume connu, est soumise à l'analyse après concentration au bain de sable.

Dans les tableaux précédents et celui de la page suivante sont rassemblés les résultats de l'étude de 8 échantillons de sols différents.

Voyons maintenant ce que l'on est en droit de conclure de l'examen des chiffres :

1° Tout d'abord les masses d'éléments extraites par le traitement avec des solutions de concentration $M/20$, $M/50$, $M/100$, sont évidemment variables.

Constatons cependant que ces quantités varient dans des limites peu étendues alors que les sols envisagés présentent des richesses très variées en ces mêmes éléments.

C'est ainsi que les masses de calcium soluble à l'acide nitrique fort varient de 6,2 à 616 milliéquivalents dans les 8 terres examinées, soit dans la proportion de 1 à 100. Les masses de calcium à l'état échangeable varient seulement de 3,5 à 17,1, soit dans la proportion de 1 à 5. De même les masses de cet élément échangées par l'acétate de sodium $M/50$ varient de 0,76 à 4,73, soit dans la proportion de 1 à 6.

Les masses de magnésium soluble à l'acide nitrique fort varient de 2,87 à 36,5 milliéquivalents, soit dans la proportion de 1 à 12,7. Les masses de magnésium à l'état échangeable varient de 0,16 à 2,35 soit très sensiblement dans la même proportion ; tandis que les masses de cet élément échangées par l'acétate de sodium $M/50$ varient de 0,123 à 0,165 soit dans la proportion de 1 à 5.

Ces chiffres mettent bien en évidence le rôle régulateur, et même le rôle d'uniformisation du complexe échangeable et des échanges de base, vis-à-vis de la composition des solutions de sols si divers.

2° Les rapports d'éléments $\left(\frac{Ca}{Mg}\right)$ donnent lieu à des remarques semblables. Ces rapports, exprimés en milliéquivalents gr. présentent les amplitudes de variation suivantes.

a) Attaque nitrique : de 0,19 à 17,8 soit dans la proportion de 1 à 93.

b) Éléments échangeables : de 7,2 à 62 soit dans la proportion de 1 à 8,6.

c) Éléments échangés par CH^3CO^2Na $M/50$: de 4,6 à 22,8 soit dans la proportion de 1 à 4,8.

Ainsi donc on constate deux ordres de faits également importants.

Origine de l'échantillon du sol	Attaque nitrique						Eléments échangeables CH_3CO_2Na M.						Eléments échangés par CH_3CO_2Na M/50					
	Ca		Mg		Ca		Ca		Mg		Ca		Ca		Mg		Ca	
	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.	en poids	en équ.	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.	en poids	en équ.	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.	mgr. p. 100 gr.	mil.équ. p. 100 gr.
Combs-la-Ville	1.020	50,9	183	15	5,56	3,4	304	15,2	13	1,08	23	14,1	48,6	2,42	3,45	0,286	14,1	8,5
Vierzon	273	13,6	329	27	0,8	0,48	247	12,3	8,42	0,69	29	17,6	44,9	2,24	3,35	0,275	13,4	8,1
Roye	525	26,2	251	20,6	2,1	1,27	280	14	2,75	0,225	100	62	51,2	2,55	1,5	0,123	34,1	20,7
Le Vésinet	1.595	79,5	335	2,87	45,6	13,9	201	10,02	2	0,164	100	62	57	2,84	1,55	0,128	37	22,2
Taulé	125	6,2	399	32,7	0,32	0,19	70,5	3,52	5,5	0,45	12,8	7,8	15,35	0,765	2,025	0,166	7,6	4,6
Marcilly 1	13.580	616	422	34,6	32,2	17,8	343	17,1	6,4	0,52	53,6	32,6	95,2	4,73	3,07	0,25	31	18,8
Marcilly 3	13.580	616	428 *	35,4	31,7	17,5	318	15,9	12,3	1,00	25,8	15,7	64,4	3,21	4,30	0,35	14,9	9,06
Marcilly 5	13.580	616	446 *	36,5	30,4	16,8	343	17,1	28,7	2,35	11,9	7,2	66,5	3,31	7,50	0,61	8,86	5,4
Variations	125	6,2	183	2,87	0,32	0,19	70,5	3,5	2	0,16	11,9	7,2	15,35	0,76	1,5	0,123	7,6	4,6
	13.580	616	446	36,5	45,6	17,8	343	17,1	28,7	2,35	100	62	95,2	4,73	7,5	0,615	37	22,2

* Valeurs calculées.

* Les échantillons Marcilly 3 et Marcilly 5 sont constitués par de la terre Marcilly à laquelle furent incorporées des quantités connues de permutite magnésienne. (Cf. chap. suivant.).

A. Bien que des terres pussent présenter des richesses très différentes en magnésium, les teneurs en magnésium des solutions de ces terres sont beaucoup plus près les unes des autres. Les terres examinées, traitées à l'acétate de sodium $M/50$ ont fourni des solutions renfermant de 0,123 à 0,615 milliéquivalents de Mg par litre.

B. Les rapports $\frac{Ca}{Mg}$ des solutions de sols variés sont assez peu différents les uns des autres. Le traitement à l'acétate de $Na M/50$ a fourni des solutions présentant des rapports $\frac{Ca}{Mg}$ de 4,6 à 22,2.

Les méthodes d'analyse déduites de la connaissance des échanges de bases sont donc loin d'être inutiles puisqu'elles révèlent que la composition des liquides circulant dans les sols les plus divers varie beaucoup moins que pourrait le laisser supposer l'analyse des terres après mise en solution de ses éléments par des réactifs énergiques.

LA MISE EN SOLUTION DES ÉLÉMENTS Ca ET Mg PAR TRAITEMENT
A L'ACÉTATE DE SODIUM OBÉIT AUX LOIS DE L'ÉCHANGE DES
BASES ÉTABLIES SUR LES PERMUTITES

Nous avons vu plus haut que la loi générale gouvernant la fixation d'un cation dans une permutite peut être mise sous la forme

$$y = K \left(\frac{x}{y} \right)^{\frac{1}{\pi}} [1] \text{ (WIEGNER et JENNY)}$$

y étant la quantité fixée et x la quantité restant en solution à l'équilibre.

Si l'on traite une permutite calcaire par une solution d'un sel sodique, on aura donc, à l'équilibre :

$$[Na]_{\text{solide}} = K \left[\frac{[Na]_{\text{solution}}}{[Na]_{\text{solide}}} \right]^{\frac{1}{\pi}}$$

Or Na_{solide} est égal à Ca_{solution} et l'on peut écrire :

$$[Ca]_{\text{solution}} = K \left[\frac{[Na]_{\text{solution}}}{[Ca]_{\text{solution}}} \right]^{\frac{1}{\pi}}$$

ou

$$[Ca]_{\text{solution}}^{(1-\pi)} = K [Na]_{\text{solution}}^{\frac{1}{\pi}}$$

formule montrant que la quantité de calcium passant en solution est exprimée en équivalents gr., par une équation de la forme :

$$[Ca]_{\text{solution (à l'équilibre)}} = K [Na]_{\text{solution (à l'équilibre)}}^{\frac{1}{p}} \quad [2]$$

Notons que si l'on prend les *log.* de la relation [2], on obtient l'équation d'une droite de coefficient angulaire $\frac{1}{p}$ et d'ordonnée à l'origine : *log. K.*

En ce qui concerne les sols, je montrerai que les points représentant les équilibres, portés sur un graphique en coordonnées logarithmiques, sont en effet sensiblement alignés.

Les expériences ont été faites sur trois terres, dont deux sols de limon et une terre humifère. Les échanges ont été réalisés par agitation avec des solutions d'acétate de sodium de titres *M/100*, *M/50*, *M/20*. Les résultats des analyses après équilibre sont ceux de la page 213.

Ils permettent de dresser le tableau suivant :

Acétate de sodium	Combs-la-Ville				Composition du liquide Le Vésinet				Taulé			
	Na		Ca		Na		Ca		Na		Ca	
	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.
<i>M/100</i> .	8,14	0,91	1,73	0,23	7,44	0,87	2,44	0,39	9,33	0,97	0,57	1,75
<i>M/50</i> ..	17,30	1,24	2,42	0,38	17	1,23	2,84	0,45	19,1	1,28	0,76	1,88
<i>M/20</i> ..	45,55	1,66	4	0,60	45,9	1,66	3,94	0,59	48,5	1,68	1,23	0,09

Le graphique ci-dessous, où l'on a porté, en abscisses les *log.* de la concentration du *Na* en solution (1), et en ordonnées les *log.* des concentrations du *Ca* en solution à l'équilibre, montre que les trois points obtenus pour chaque terre s'alignent de façon assez satisfaisante.

(1) Concentrations calculées.

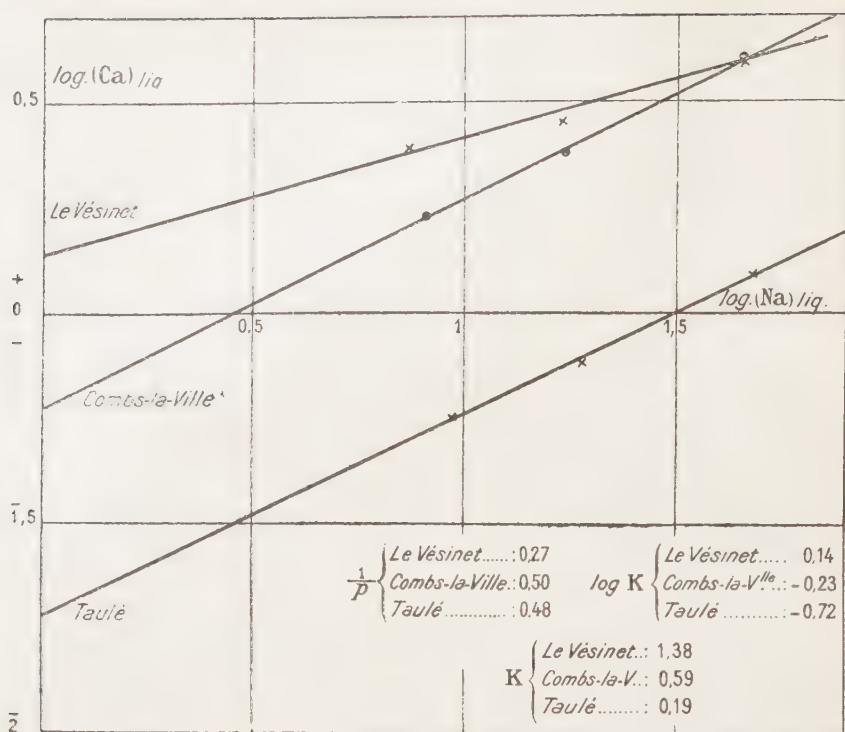


Fig. 23.

Ce graphique nous permet de trouver les valeurs des coefficients K et de la puissance $\frac{1}{p}$ pour chaque terre (la droite joignant les trois points ayant comme coefficient angulaire $\frac{1}{p}$ et comme ordonnée à l'origine $\log K$).

L'échange est réglé par les formules suivantes :

$$\text{Combs-la-Ville : } [Ca]_l = 0,59 [Na]_l^{0,50}$$

(limon)

$$\text{Taulé : } [Ca]_l = 0,19 [Na]_l^{0,48}$$

(limon)

$$\text{Le Vésinet : } [Ca]_l = 0,14 [Na]_l^{0,27}$$

(humifère)

Notons que les deux terres de limon voient leur Ca échangeable déplacé proportionnellement à des puissances de la concentration

en *Na* très voisines : 0,48 et 0,50, et que le calcium de la terre humifère est déplacé proportionnellement à une puissance de la concentration en sodium très différente et plus faible : 0,27. *Le calcium échangeable fixé sur un support organique serait donc plus difficilement déplaçable par le Na que le calcium échangeable fixé sur un support minéral. Ce résultat semble devoir être rapproché des notions admises quant à la faible affinité des ions Na pour les colloïdes organiques.*

Equilibre *Na/Mg*.

Le raisonnement effectué au sujet de l'équilibre *Na/Ca* est valable.

De fait nous constatons que le *Mg* est déplacé par le *Na* suivant une loi de même forme.

$$[Mg]_{liq.} = K [Na]_{liq.}^{\frac{1}{q}} \quad (1)$$

Voici le tableau des chiffres obtenus dans l'étude des équilibres *Mg/Na* effectuée sur les trois terres déjà envisagées :

Acétate de sodium	Combs-la-Ville				Le Vésinet				Taulé			
	<i>Na</i>		<i>Mg</i>		<i>Na</i>		<i>Mg</i>		<i>Na</i>		<i>Mg</i>	
	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.	milliéq.	log.
<i>M/100.</i>	8,14	0,91	0,132	1,120	7,44	0,87	0,120	1,079	9,33	0,97	0,103	1,013
<i>M/50..</i>	17,30	1,24	0,286	1,456	17	1,23	0,128	1,107	19,1	1,28	0,166	1,220
<i>M/20..</i>	45,55	1,66	0,450	1,653	45,9	1,66	0,200	1,301	48,5	1,68	0,295	1,468

(Chiffres exprimés en milliéquivalents gr. par litre (soit p. 100 gr. de terre).)

Dans le graphique ci-dessous figurent les points représentant les équilibres en coordonnées logarithmiques. En abscisses les *log.* des concentrations en *Na* et en ordonnées les *log.* des concentrations en *Mg* déplacé.

Les trois points relatifs à chacune des terres s'alignent bien dans les deux échantillons de *Taulé* et du *Vésinet*. Les résultats obtenus sur la terre de *Combs-la-Ville* sont peu satisfaisants.

Les coefficients *K* et les puissances $\frac{1}{q}$ des formules $[Mg]_l = K [Na]_l^{\frac{1}{p}}$

(1) Ce résultat est d'ailleurs un peu surprenant car il montre que le *Na* déplace le magnésium comme si ce dernier élément se trouvait seul dans le complexe échangeable.

peuvent être déterminés sur le graphique comme dans le cas des équilibres Na/Ca .

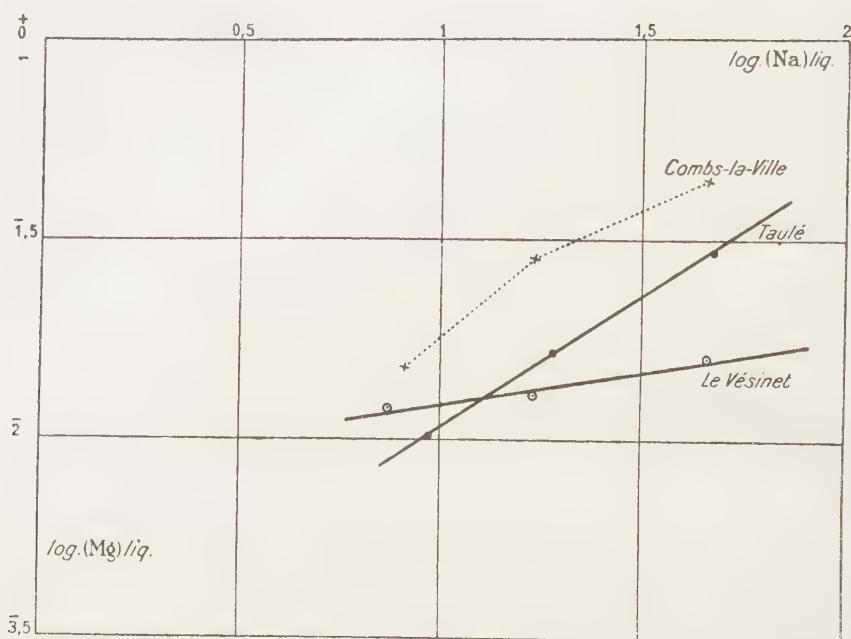


Fig. 24.

Leur détermination permet de donner les deux formules de déplacement :

$$\text{Taulé : } [Mg]_l = 0,02 [Na]_l^{0,66} \\ (\text{limon})$$

$$\text{Le Vésinet : } [Mg]_l = 0,1 [Na]_l^{0,15} \\ (\text{humifère})$$

Nous retrouvons ici la même observation faite plus haut à l'occasion du calcium : le magnésium est déplacé dans la terre de limon proportionnellement à une puissance de Na (0,66) supérieure à celle proportionnellement à laquelle il est déplacé dans la terre humifère (0,15).

Comme le calcium, le magnésium fixé sur un support organique paraît plus difficile à déplacer par l'ion Na que le magnésium fixé sur un support minéral.

Conclusions.

On a pris l'habitude de chercher à déterminer dans les sols les bases échangeables. Un grand nombre de méthodes ont été proposées dans le but de chiffrer en grammes ou en équivalents les quantités des principaux éléments *Ca*, *Mg*, *K*, *Na* pouvant être échangées contre d'autres cations en solution. Nous avons vu plus haut que, si l'on désigne par *T* la capacité d'échange, c'est-à-dire le nombre de milliéquivalents d'un cation capable d'être fixé de façon réversible (1), si, d'autre part, *S* est la somme exprimée en milliéquivalents des bases échangeables effectivement présentes, (*T* — *S*) représente ce qu'on a appelé l'acidité d'échange. On admet en effet que cette différence (*T* — *S*) est constituée par des cations *H*, différence qui peut être importante dans les sols acides et les limons décalcifiés.

D'évidence un grand intérêt s'attache à la connaissance des valeurs absolues, et des proportions relatives des bases saturant le complexe échangeable. En effet les cations présents sous cette forme représentent le stock des réserves facilement mobilisables, et d'autre part les proportions dans lesquelles se trouvent entre elles ces bases déterminent les proportions suivant lesquelles les mêmes cations passent en solution.

Telles sont en effet les opinions généralement admises. Cependant il semble que, des deux points de vue ci-dessus, le second doit être considéré comme le plus important : les rapports d'éléments de la solution des sols étant prépondérants.

J'ai l'impression qu'il n'est pas très rigoureux au contraire d'envisager les « bases à l'état échangeable » comme la réserve des éléments assimilables, particulièrement en ce qui concerne le magnésium. Car s'il est bien certain que, sous cette forme, elles représentent la source immédiate qui alimentera par échanges l'eau du sol et les racines des plantes, on ne peut logiquement les considérer que comme une forme transitoire. Les valeurs absolues des quantités de bases échangeables fixées sont déterminées par la capacité d'échange

(1) Il semble qu'on n'ait pas eu jusqu'à présent le soin de considérer la réversibilité complète comme un critère de la forme échangeable. Certaines méthodes mesurent en effet les quantités « fixées » par le sol dans des conditions qui n'impliquent pas la réversibilité.

du sol, c'est-à-dire par la teneur de celui-ci en colloïdes organiques et minéraux, en silicates zéolithiques et en argiles. La répartition relative, au contraire, des différents cations échangeables, représente la distribution dans la phase solide des mêmes éléments apportés sans doute en milieu liquide, et matérialise un équilibre entre des constituants en nombre relativement restreint (*Ca*, *Mg*, *K*, *Na*, *H*, etc.). Si bien que la véritable réserve de cations nutritifs se trouve constituée par les différents composés relativement insolubles mais progressivement dégradés (par exemple suivant un processus d'hydrolyse comme dans la kaolinisation). On doit donc assimiler le rôle du complexe absorbant à celui d'un volant mécanique ; il retient fixés à un état facilement utilisable des cations libérés en quantité faible mais continue, et qui, en l'absence de ce complexe, pourraient être éliminés, dès leur libération par le lessivage des pluies.

Si l'on envisage les phénomènes dans cet esprit on voit que la répartition des cations dans le complexe absorbant est l'image de leur répartition dans la solution du sol. Il est clair que si l'on connaissait exactement les lois gouvernant l'échange des cations entre la phase solide et la phase liquide, il serait facile de calculer la composition de la solution du sol, étant donnée celle de la phase solide. Pourtant le problème est difficile à résoudre car : 1° le coefficient d'échange de deux cations dépend du « complexe absorbant » et 2° on a toujours à faire à un équilibre entre quatre ou cinq cations ; dès que le nombre des bases en concurrence dépasse *deux* le problème se complique singulièrement.

Il est vrai que le calcium l'emporte de beaucoup sur les autres cations habituellement fixés à l'état échangeable, et l'on peut simplifier les calculs en raisonnant, en première approximation, comme si chacun des autres cations — le magnésium par exemple — se trouvait en concurrence avec le seul calcium. Cependant le coefficient d'échange reste inconnu et le calcul impossible.

Les rapports de cations en solution, déterminés par une méthode telle que celle qui a été utilisée dans ce travail : échange des bases du sol contre l'ion sodium d'un sel sodique dilué, offrent des valeurs comparables entre elles. Les résultats peuvent être utilisés pour une comparaison utile des valeurs relatives de ces rapports obtenus avec des échantillons de sols différents. De ce point de vue ils peuvent être envisagés comme un moyen d'investigation précieux grâce aux

confrontations possibles avec la valeur agronomique des terrains examinés. Toutefois on ne saurait attribuer de signification absolue aux résultats des mesures ainsi effectuées car, dans les sols en place, l'équilibre qui tend à tout instant à s'établir entre la phase liquide et la phase solide intéresse, de part et d'autre, les mêmes cations, tandis que les équilibres résultant de l'agitation avec une solution d'acétate de sodium sont, comme nous l'avons vu, des équilibres Na/Ca , Na/Mg , etc...

On peut songer à la résolution expérimentale du problème qui consisterait à rechercher, par approximations successives, la composition d'une solution contenant les mêmes cations que le complexe échangeable, et qui, mise en contact avec celui-ci, ne modifierait pas la répartition des bases fixées. La composition de cette solution serait celle de la solution du sol (en ce qui concerne les rapports de cations).

Opérer de cette manière serait long et laborieux. Remarquons donc que si l'on s'intéresse à l'un des rapports $\left(\frac{Ca}{Mg}, \frac{Ca}{K} \text{ ou } \frac{Ca}{Na}\right)$ en particulier au rapport $\frac{Ca}{Mg}$, on peut, comme il est dit plus haut, admettre en première approximation que les cations s'échangent comme si le seul calcium se trouvait en concurrence avec eux. En particulier ce sera le cas du magnésium.

La méthode expérimentale pourra donc être simplifiée et réduite à la recherche du rapport $\frac{Ca}{Mg}$ de la solution qui ne modifierait pas le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ dans le complexe échangeable.

On pourrait évidemment procéder par approximations successives. Mais nous allons voir que deux ou trois équilibres peuvent amener au résultat cherché.

On sait en effet que la loi qui gouverne l'échange de deux cations est de la forme :

$$\left[\frac{M_1}{M_2}\right]_{\text{solide}} = K \left[\frac{M_1}{M_2}\right]_{\text{liquide}}^{\alpha}$$

et, si l'on prend les logarithmes on a :

$$\log. \left[\frac{M_1}{M_2}\right]_{\text{sol.}} = \log. K + \alpha \log. \left[\frac{M_1}{M_2}\right]_{\text{liq.}}$$

Les valeurs du rapport $\left[\frac{M_1}{M_2}\right]$ dans la phase solide, se trouvent, en coordonnées logarithmiques, et en fonction des rapports $\left[\frac{M_1}{M_2}\right]$ dans la phase liquide, sur une droite de coefficient angulaire α et d'ordonnée à l'origine : $\log. K$.

C'est en particulier le cas lors de la concurrence de Ca et Mg .

Dès lors la solution du problème est immédiate :

Détermination du rapport Ca/Mg dans la solution du sol :

On lixivie un sol dont le rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangeables}\right]$ a été déterminé et trouvé égal à R , avec une solution renfermant Ca et Mg dans un rapport quelconque r_1 . On lave la terre à l'eau pure et détermine le nouveau rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ fixés}\right]$ soit R_1 . On répète sur une autre prise d'essai la même opération à l'aide d'une solution où le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ est r_2 et on détermine le nouveau rapport R_2 des éléments fixés. Sur un graphique, en coordonnées rectangulaires, on portera, en abscisses, les $\log.$ des rapports r_1 et r_2 ; on portera, en ordonnées, les $\log.$ des rapports R_1 et R_2 . La droite joignant les points obtenus donne, en fonction des $\log.$ des rapports dans le liquide, les $\log.$ des rapports dans le solide, à l'équilibre.

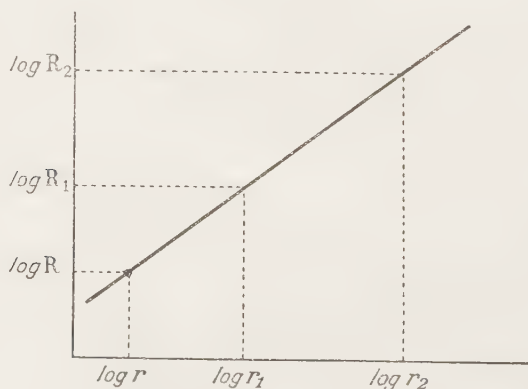


Fig. 25.

L'abscisse du point de rencontre de cette droite avec une droite parallèle à l'axe des x , menée du point $\log. R$, représente le $\log.$ du

rapport r d'une solution qui serait en équilibre avec le sol primitif.

On voit que, par cette méthode assez simple, il est facile de trouver le rapport $\frac{Ca}{Mg}$, avec quelque approximation, dans la solution d'un sol dont on ne possède qu'un échantillon à l'état sec.

Je me propose de l'utiliser dans l'avenir.

TRAVAUX CITÉS

1. JAVILLIER (M.). — La question de l'emploi de composés magnésiens en agriculture. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1936, 18, 255.
2. WAY (T.). — On the power of soils to absorb Manure. *J. Roy. Agric. Soc.*, 1850, 11, 313-379 ; *J. Roy. Agric. Soc.*, 1852, 12, 123-143.
3. GANSSEN. — Mitt. Lab. Preuss. Geol. Landesanst., 1922.
4. MAI WALD. — in E. Blanck. Handbuch der Bodenlehre, 1931, 7, 187.
5. GEORGE (Mc). — Base exchange property of organic matter in Soils. *Arizona Agric. Expt. Sta., Tech. Bull.*, 1930, n° 30, 181-213.
— The base exchange properties of soil organic matters. *J. Am. Soc. Agron.*, 1931, 23, n° 5, p. 331.
6. TURNER (P.-E.). — An analysis of factors contributing to the determination of saturation capacity in some tropical soil types. *J. Agric. Sci.*, 1932, 22, 72.
7. DEMOLON (A.) et BARBIER (G.). — Contribution à l'étude de l'argile colloïdale. *Ann. Sc. Agrom.*, 1927 p. 371.
8. WIEGNER (G.) und JENNY (H.). — Ueber Basenaustausch an Permutiten (Kationen untausch an Eugelen). *Kolloid Zeitschr.*, 1927, 42, 268.
9. AUSTERWEIL (G.). — Quelques faits fondamentaux concernant l'échange des bases. *Chem. and. Ind. (London)*, 1934, 53, p. 1861. Voir aussi C. R., Ad. Sc., 1931, 163, 1013 ; 1932, 194, 1581 ; *Bull. Soc. Chim.*, France, 1932, 51, 732.
10. ROTHMUND und KORNFELD. — Der Basenaustausch in Permutit. I. *Zeitschr. Anorg. und Allg. Chem.*, 1918, 103, 129.
11. WEISZ (L.). — Thèse Budapest, 1932, p. 129.
12. BARBIER (G.) et CHAMINADE. — Contribution à l'étude quantitative de l'échange de cations dans les sols naturels minéraux (C. R. Ass. Intern. Sc. du sol, 1934, 4, 1-9).
13. PAGE (H. J.). — The investigations of K. K. GEDROIZ on base exchange and absorption. *Trans. Comm. II. Int. Soc. Soil. Sci. (Groningen)*, 1926, A, 208-231.
14. KELLEY (W.) and BROWN (S.-M.). — Replaceable bases in soils. *Calif. Agric. Expt. Sta. Tech. Paper*, n° 15, 1924, p. 36.
15. CROWTHER (E.-M.) and BASU (J.-K.). — Studies on soil reaction VIII. *J. Agric. Sci.*, 1931, 21, 709-713.
16. SOKOLOV (N.-I.). — Méthode pour la détermination du Ca et du Mg échangeables dans les sols contenant du carbonate de calcium (Trad.) *Udob. Ur. zhi*, 1931, 3, 836-838.
17. GLERIA (J. di). — The estimation of exchangeable bases in soils. *Trans. Comm. II. Int. Soc. Soil. Sci. (Budapest)*, 1927, vol. A, p. 64-68.

18. HISSINK (D. J.). — Method for estimating absorbed bases in soils. *Soil. Sci.*, 1923, 15, 269-276.
19. CHAPMAN (H. D.) and KELLEY (W. P.). — The determination of the replaceable bases and the base exchange capacity of soils. *Soil. Sc.*, 1930, 30, 391-406.
20. MENGHIKOVSKY (F.) and RAVIKOVITCH (S.). — The influence of the replaceable bases on the soil solution formation in mineralized soils. *Soil. Sci.*, 1929, 27, 49-68.
21. RAVIKOVITCH (S.). — Exchangeable cations and lime requirements in differently fertilised soils. *Soil. Sci.*, 1930, 30, 79-95.
22. TURIN (I. V.). — On the method of determining exchangeable Ca and Mg in soils containing alkaline earth carbonates. *Pedology*, 1927, 1, 5-24.
23. YARUSSOV (S. S.). — La détermination du calcium absorbé dans les sols contenant CO^3Ca (Trad.). — *Ztschr. Pflanz. Düng.*, 1933, 27 A, 386-402.
24. GEDROIZ (K. K.). — The hydrochloric acid method for determining in the soil the cations present in an absorbed condition. *Soil. Sci.*, 1923, 16, 473-474.
25. AIYAR (S. P.). — A titration method for determining the total and exchangeable bases in soils. *Indian J. Agric. Sci.*, 1932, 2, 225-241.
26. BELGRAVE (W. N. C.). — Rapid approximate method of determining the exchangeable bases in non calcareous soils. *Malayan Agric. J.*, 1929, 17, 206-208.
27. WILLIAMS (Rice). — The determination of exchangeable Ca in carbonate free soils. *J. Agric. Sci.*, 1928, 18, 439-445.
28. SCHMUCK (A. A.). — Recherches sur les méthodes d'analyse des sols (Trad.). *Arbeit. des Kubanschen Landw. Inst.*, 1929, 6, 19-36.
29. FIEGER (A.). GRAY (J.) and REED (J. F.). — Determination of base exchange in soils with copper nitrate. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edit.)*, 1934, 6, 281-282.
30. BURGESS (P. S.) and BREAZEALE (J. V.). — Methods for determining the replaceable bases of soils either in the presence or absence of alkali soils. *Ariz. Expt. Sta. Tech. Bull.*, 1926, 9, 187-207.
31. SMOLIK (L.). — La détermination des bases échangeables dans les sols contenant du carbonate de calcium (Trad.). *Bull. Czech. Acad. Agric.*, 1931, 7, 525-527.
32. BOBKO (B. W.) und ASKINASI (D. L.). — Méthode de détermination de la capacité d'absorption des sols (Trad.). — *Ztschr. Pflanz. Düng.*, 1925, 6A, 99-127.
33. GEHRING (A.). — Chaux et degré de saturation en chaux du sol (Trad.). *Ztschr. Pflanz. Düng.*, 1929, 13 A, 1-17.
34. WILLIAMS (Rice). — The determination of exchangeable bases in soils. *J. Agri. Sci.*, 1929, 19, 589-599.
35. KELLEY (W. P.). — The essential nature of alkali soils and methods for their reclamation. *Mezőg. Kutat.*, 1933, 6, 439-458.
36. BRAY (R. H.) and WILLHITE (F. M.). — Determination of total replaceable bases in soil. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edit.)*, 1929, 1, 144.
37. PRIANISHNIKOV (D. N.). — Détermination quantitative des bases absorbées dans le sol (Trad.). *Landw. Vers. Sta.*, 1913, 79-80, 667-680.

38. SCHOLLENBERGER (C. J.) and DREIBELBIS (F. R.). — Analytical methods in base exchange investigations in soils. *Soil Sci.*, 1930, 30, 161-173.
39. GEDROIZ (K. K.). — Replaceable sodium in soils. *Pedology*, 1929, 1-2, 14-21.
40. HISSINK (D. J.). — Base exchange in soils. *Trans Faraday Doc.*, 1925, 20, 560-562.
41. SIGMOND (A. A. J. de) and GLERIA (J. di). — The different degrees of saturation of the absorbing complex, humus-zeolite of the soil and methods for their determination. *Proc. 2nd. Int. Cong. Soil Sci.* (Washington), 1928, 2, 155-163.
42. PURI (A. N.). — Studies in soil colloids. Part V Methods of determining saturation capacity and degree of saturation of soils. *Mem. Dept. Agric. India. Chem. Ser.*, 1930, 2, 133-141.
43. VEITCH (F. P.). — Estimation of soil acidity and the lime requirement of soils. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1902, 24, 1120-1128.
44. PIERRE (W. H.) and WORLEY (S. L.). — The buffer method and the determination of exchangeable hydrogen for estimating the amounts of lime required to bring soils to definite pH values. *Soil Sci.*, 1926, 26, 363-375.
45. ALBERT (R.). — Nouvelle méthode pour l'estimation de l'acidité du sol (Trad.). *Ztschr. f. Angew. chem* 1909, 22, 533-537.
46. JENSEN (S. T.). — La détermination de l'effet tampon des sols. *Int. Mitt. Boden.*, 1924, 14, 112-130.
47. JORET, MALTERRE et CAZABAN (Mlle). — L'appréciation des besoins en chaux des sols de limon d'après leur état de saturation en bases échangeables. *Ann. Agr.*, 1934, 14, 463-479.
48. HUTCHINSON (H. B.) and Mc LENNAN (K.). — The determination of the lime requirement of the soil. *Chem. News*, 1914, 110, 61-62.
49. DAIKUHARA. — Acid mineral soils. *Bull. Imp. Cent. Agric. Expt. Sta. Japan*, 1914, 2, 1-40.
50. MATTSON (S.). — Electrodialysis of the colloidal soil material and the exchangeable bases. *J. Agric. Res.*, 1926, 33, 553-567.
51. HUMFELD (H.) and ALBEN (A. O.). — Electrodialysis of soil I. A study of the method. *J. Amer. Soc. Agron.*, 1927, 19, 984-993.
52. BRADFIELD (R.). — A simplified cell for determining the electrolysable base content of soil and permutites *J. Amer. Soc. Agron.*, 1927, 19, 1015-1020.
53. WILSON (B. D.). — Exchangeable calcium and potassium in soils as affected by cropping and fertilisation. *Soil Sci.*, 1930, 29, 91-100.
54. WALKER (R. H.), FIRKINS (B. J.) and BROWN (P. E.). — The measurement of the degree of saturation of soils with bases. *Iowa. Agric. Expt. Sta. Res. Bull.*, 1931, 139, 155-176.
55. CROWTHER (E. M.) and BASU (J. K.). — Note on a simple two-compartment electrodialysis cell for the determination of exchangeable bases. *Trans. Comm. II. Int. Soil Sci.* (Budapest), 1929, A, 100-102.
56. LÖDDESÖL (A.). — Factors affecting the amount of electrolysable ions liberated from some soils. *Soil Sci.*, 1932, 33, 187-209.
57. SALGADO (M. L. M.) and CHAPMAN (G. W.). — A simple electrodialysis cell for the routine determination of exchangeable bases in soils. *Soil. Sci.*, 1931, 32, 199-213.

58. BASTISSE (E. M.). — Contribution à l'étude de la magnésie dans les sols de France et de ses rapports avec la chaux et la potasse. *Ann. Agron.*, 1936, 1.
59. CHAMINADE (R.). — Etude des équilibres entre le complexe absorbant et les solutions des sols. *Ann. Agron.*, 1934, p. 627.



CHAPITRE VI

MAGNÉSIUM ET VÉGÉTATION LE MAGNÉSIUM ENGRAIS

Le caractère de nécessité du magnésium pour la nutrition végétale n'est plus à discuter, aussi ne sera-t-il fait qu'un exposé rapide de l'historique de cette question.

Végétaux inférieurs. — Les étapes les plus saillantes dans l'établissement de la notion de nécessité du magnésium sont les suivantes :

RAULIN [1] (1870) fut sans doute le premier auteur à montrer que l'absence de magnésium dans le milieu de culture d'*Aspergillus niger* diminue la récolte dans des proportions considérables (de 100 à 1,1).

MOLISCH [2, 3], BOKORNY [4] (1895), BENECKE [5, 6, 7, 8, 9] (1893, 1894, 1898, 1904) ont établi que le magnésium est indispensable à la croissance des algues et des champignons.

JAVILLIER [10] (1913) ayant purifié les divers constituants du milieu de culture a constaté qu'en l'absence de magnésium, la récolte d'*Aspergillus niger* est nulle, et que le « magnésium est un aliment rigoureusement indispensable ».

LINOSSIER [11] (1917) a montré que l'*Oïdium lactis* réclame également du magnésium pour assurer son développement.

CANALS [12] (1920) est parvenu à des conclusions analogues en ce qui concerne l'*Aspergillus niger*.

Végétaux supérieurs.

Les notions intéressant de beaucoup plus près l'agronomie sont celles qui résultent des connaissances acquises au sujet de l'influence des sels magnésiens sur la végétation des phanérogames.

Un travail de M. JAVILLIER [13] présente cet aperçu synthétique des premières acquisitions de la science : « DE SAUSSURE [14] considère le magnésium comme indispensable pour tous les végétaux ; DAVY [15], le donne comme tantôt utile, tantôt funeste ; Salm HORSTMAR [16] le considère comme un élément facultatif ; BOUSSINGAULT le tient pour important dans la végétation et, au moment où RAULIN résume les connaissances de son temps (c'était en 1870), il se fait, sans y souscrire, l'écho de cette opinion que le magnésium est à peu près inactif. »

Il est pourtant très remarquable que les premières solutions nutritives utilisées comme milieux de culture renfermaient du magnésium ; tel le milieu de KNOP qui date de 1868 et ceux de SACHS, NOBBE et DETMER.

Il est intéressant de connaître l'opinion professée en 1847, dans un style alerte et clair par MALAGUTI [17] :

« Quoiqu'on trouve de la magnésie dans presque toutes les cendres des végétaux, il ne faut pas conclure que l'importance de cette matière dans les terres arables soit aussi grande que celle de la chaux. On a observé que là où manque la magnésie, la chaux peut la remplacer : mais l'inverse n'est pas vrai.

« Cependant BERGMAN a trouvé des quantités notables de magnésie dans les terrains les plus fertiles. Les terres de la vallée du Nil contiennent une forte proportion de carbonate de magnésie ; différents sols du Languedoc, réputés excellents, en renferment de 7 à 12 %. THAER parle des qualités améliorantes extraordinaires d'une marne qui en contenait 20 %. Néanmoins, les terrains formés uniquement de débris dolomitiques n'ont plus qu'une végétation languissante, une graminée dure (*Nardus stricta*) s'emparant alors du sol et formant des pâturages d'une qualité médiocre.

« Il y eut, dans le temps, une singulière panique en Angleterre au sujet de la magnésie.

« Les fermiers des environs de Doncaster avaient reconnu que la chaux extraite d'une certaine variété de calcaire était funeste aux récoltes : TENNANT l'ayant soumise à l'analyse, trouva qu'elle contenait de la magnésie. Il fit un mélange de cette base calcinée et de terre ordinaire, dans lequel il sema différentes graines. Toutes moururent, ou ne végétèrent que d'une manière imparfaite et restèrent languissantes. Il conclut de cette expérience que les mauvais

effets de la pierre à chaux employée par les fermiers de Doncaster étaient dus à la magnésie qu'elle renfermait.

« Cette conclusion fit que la magnésie devint la terreur des agriculteurs, terreur que plus tard DAVY et LAMPADIUS, par des expériences bien faites et bien raisonnées, firent disparaître. »

Sans être tout à fait catégorique, l'opinion de MALAGUTI était donc nettement favorable au rôle utile de la magnésie dans les sols.

Et pourtant, près d'un siècle plus tard combien de « fermiers de Doncaster » ne rencontre-t-on encore !

Les expériences d'Isidore PIERRE (1) : augmentation du rendement et du poids spécifique du grain (1860), celles de H. PELLET (2) : augmentation du rendement et de l'absorption de l'acide phosphorique ; enfin les travaux de DUMONT (3) (1910-1912) : augmentation du rendement des céréales et de la betterave sucrière, augmentation de la teneur en sucre de celle-ci, sont les principales recherches couronnées de succès et effectuées en France.

Cependant, de nombreux essais au cours desquels différents sels magnésiens furent utilisés comme engrais sont restés dans le même temps, soit négatifs, soit franchement defectueux. De semblables contradictions étaient sans doute apparentes et devaient montrer que l'opportunité d'un apport d'engrais magnésien se trouvait dépendre en partie des autres constituants du sol. LOEW [18-21] eut en effet le grand mérite de montrer la nécessité d'un certain rapport dans le sol entre la chaux et la magnésie (1892). BERNARDINI et CORSO [22] ont insisté plus tard sur la même notion. Très discutée par plusieurs auteurs, elle est combattue, en particulier, par PFEIFFER et RIPPEL [23] (1920), mais on doit signaler que les résultats et les conclusions de ces derniers auteurs ont été critiqués par LOEW.

En définitive G. ANDRÉ résume les connaissances en 1924 [24] de la manière suivante : « On peut avancer que ces deux métaux (*Ca* et *Mg*) sont indispensables à l'existence des végétaux supérieurs... »

« Le rapport entre la chaux et la magnésie existant dans un sol possède une certaine influence vis-à-vis des plantes qui s'y développent ;

(1) Cité d'après BRIOUX.

(2) Cité d'après BRIOUX.

(3) J. DUMONT, *Les engrais magnésiens basiques*.

mais au point de vue du rendement maximum, ce rapport varie d'une plante à l'autre. »

Cependant, on a pu le constater par les considérations qui précèdent, deux ordres de préoccupations différentes ont inspiré les chercheurs. Les unes ont mené aux études *in vitro* par lesquelles il est établi que le développement de la plante requiert du magnésium et que le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ doit revêtir certaines valeurs optima pour la culture d'une espèce donnée.

Les autres furent celles des agronomes, conduits par profession à expérimenter les engrais magnésiens en grande culture. Or, certains mettent en balance les résultats positifs et les effets nocifs constatés sur les sols les plus variés ; ils constatent que ces derniers l'emportent parfois sur les améliorations de rendement obtenues dans d'autres cas. Ils préfèrent dès lors s'abstenir et réserver la question.

Les travaux jusqu'ici résumés sont pour la plupart antérieurs à la notion d'échange des bases qui devait sous l'impulsion de savants comme GEDROIZ modifier profondément et clarifier les idées concernant l'action des engrais et des amendements sur les sols.

Recherches personnelles.

La solution du sol est sans doute la source essentielle où la plante puise ses aliments.

La fertilité du sol doit, par conséquent, se trouver conditionnée par la composition des liquides qui y circulent. Il en résulte que la solution du sol doit contenir tous les éléments nécessaires à la plante, en particulier le magnésium. Comme les milieux nutritifs artificiels, cette solution se montre d'autant plus favorable à la végétation que les proportions relatives de ses constituants sont mieux adaptés à l'espèce cultivée.

Il y a lieu d'envisager en ce qui concerne le Mg : 1° la concentration de l'élément dans la solution du sol ; 2° les rapports équivalents, dont un des principaux est le rapport Ca/Mg .

1° Concentration de la solution du sol en Mg.

La présence du magnésium dans les solutions du sol est en général assurée. Si elle ne l'est pas, les plantes manifestent des accidents

variables avec l'espèce, mais caractéristiques de la carence magnésienne (1) ; il est d'ailleurs évident que l'absence de *Mg* prive l'organisme végétal d'un constituant primordial de la chlorophylle.

La concentration en *Mg* est généralement faible.

Cependant les liquides du sol se renouvellent continuellement et il ne semble pas que l'on doive attribuer une grande importance à la valeur absolue de cette concentration. Il est pourtant très probable que celle-ci est limitée inférieurement par la vitesse des échanges de liquides dans le sol.

2° Rapport *Ca/Mg*.

Le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ dans les solutions du sol est, comme les autres rapports de cations, déterminé par l'équilibre d'échange des bases entre la solution et le « complexe échangeable ».

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ est considéré comme l'un des facteurs de fertilité du sol. Il est bien évident d'ailleurs que le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ dans le sol lui-même ne doit pas être confondu avec le même rapport dans la solution du sol. Or, lorsque l'on introduit dans la terre des quantités déterminées de sels de calcium et de magnésium, même si les sels des deux métaux sont d'égale solubilité, l'équilibre qui s'établit entre la phase solide et la phase liquide, par échange de bases, modifie complètement la distribution des deux cations dans la solution du sol.

C'est à cette simple raison qu'il faut attribuer les résultats parfois contradictoires des expériences citées plus haut.

Les rapports $\frac{Ca}{Mg}$ des solutions des sols auxquels on ajoute *Ca* et *Mg* dans un certain rapport, sont toujours différents de celui-ci et dépendent, à la fois, du complexe absorbant et des cations qui y sont primitivement fixés, si bien que le résultat de l'apport des engrais *Ca* et *Mg* est *a priori* imprévisible.

De même, l'addition d'engrais magnésiens à des terres différentes

(1) On trouvera un très complet exposé de cette question dans une conférence récente de M. JAVILLIER « La question de l'emploi des composés magnésiens en agriculture. » *Bull. Soc. chim. biol.*, 1936, 18, 255-294.

aboutit à une répartition particulière du *Ca* et du *Mg*, suivant les cas, dans le complexe absorbant et par conséquent dans la solution des sols traités.

On conçoit que, dans ces conditions, les expériences de culture ne puissent être comparables et que les résultats apparaissent contradictoires.

En résumé, c'est l'absence de proportionnalité entre la composition globale du sol et celle de ses solutions qui se trouve à l'origine de bien des errements.

Aussi longtemps que l'analyse du sol n'a porté que sur les éléments totaux, les éléments solubles dans les acides forts, et même sur les éléments dits assimilables, il fut impossible de trouver une relation nette entre les rapports $\frac{Ca}{Mg}$ et les rendements, alors qu'en solution nutritive, MAZÉ établissait la loi des équilibres physiologiques par ses études sur la nutrition du Maïs.

Je me suis proposé d'étudier, par des cultures en pots, l'influence sur la végétation, du magnésium apporté au sol sous une forme et en quantité déterminées par la composition de la terre choisie et par les considérations précédentes.

Guidé par celles-ci, il m'a semblé que l'addition du magnésium sous forme de permutite magnésienne devait présenter un certain nombre d'avantages :

1° Possibilité de n'introduire dans le sol, avec le *Mg*, que des éléments (*Si*, *Al*) déjà présents en abondance et d'ailleurs restant insolubles ;

2° Certitude de n'avoir pas à craindre d'effets rapidement toxiques, en raison de la libération progressive du magnésium devant se produire au sein de la masse par échange de bases ;

3° Possibilité d'interprétation beaucoup plus facile des résultats ;

4° Enfin, le magnésium ainsi introduit est généralement considéré comme assimilable.

PRÉPARATION DE LA PERMUTITE MAGNÉSIENNE.

Celle-ci a été préparée à partir de permutite sodique industrielle répondant sensiblement à la formule $2SiO^2$, Al^2O^3 , Na^2O , nH^2O (1)

(1) Ce produit a été très aimablement fourni par les Etablissements Philipps et Pain que je remercie de leur obligeance.

par échange avec des solutions renouvelées de chlorure de *Mg*



jusqu'à ce que le liquide provenant de l'échange ne donne plus les réactions du sodium.

L'élimination complète du *Na* a demandé de nombreuses opérations.

ANALYSE D'UNE PERMUTITE MAGNÉSIIENNE.

Cette analyse sera rapidement décrite car elle constitue un exemple de séparation d'*Al* et de *Mg* et de dosage de cet élément par la 8-hydroxyquinoléine.

25 gr. du produit pulvérisé sont lessivés sur Buchner par 750 cc. environ de *ClH* *N*/20 ; le liquide est versé dans une fiole de 1.000 cc., on ajoute environ 11 cc. de solution acétique de 8-hydroxyquinoléine à 2,5 %, par petites portions, en amenant chaque fois le *pH* à 6, en présence de bleu de bromothymol, avec de la soude diluée. Dans ces conditions l'*Al* précipite sans entraîner de *Mg*. On complète à 1.000 cc., agite et laisse décanter, puis on centrifuge une partie de la solution dont on prélève 10 cc. pour y doser *Mg*.

Celui-ci est précipité comme d'habitude ; on centrifuge le précipité qui renferme de l'hydroxyquinolénate d'*Al*. On le redissout dans le tube de centrifugeuse dans un peu d'acide chlorhydrique, on dilue à 25 cc. et répète une seconde fois la précipitation. Après centrifugation et trois lavages au mélange alcool-chloroforme, on effectue la titration comme dans la méthode générale. L'analyse de cette permutite magnésienne a donné :

0 gr. 896 de *Mg* pour 100 gr.

soit sensiblement :

0 gr. 900 de *Mg* pour 100 gr.

ou 9 gr. de *Mg* pour 1 kg.

C'est ce produit pulvérisé qui a servi dans les expériences ci-dessous.

EXPÉRIENCE N° 1.

Culture de Moutarde.

TERRE UTILISÉE : Terre de *Marcilly-sur-Seine* (Marne) très calcaire (environ 31,7 % de CO_3Ca).

Cette terre passée au tamis à 2 mm. a fourni 16 kgr. 770 de terre fine à 8 % d'humidité et 2 kgr. 320 de cailloux et graviers.

Il a été incorporé à la terre fine tamisée de la permutite magnésienne en quantités correspondant à des apports de 6 mgr. et 24 mgr. de *Mg* p. 100 gr. de terre sèche. Les mélanges ont été portés au taux d'humidité uniforme de 15 %.

Des pots en terre vernissée ont été remplis de terre suivant le schéma suivant :

Pots 1 et 2 : (Terre vierge à 15 % H^2O : 2 kgr.). Témoins

Pots 3 et 4 : (Terre vierge + 6 mgr. *Mg* p. 100 gr. de sec, 15 % H^2O : 2 kgr.).

Pots 5 et 6 : (— 24 mgr. *Mg* — — — —).

Les pots ont été placés dans un caisson de bois, à l'intérieur de manchons en zinc baignant complètement dans du sable de Fontainebleau humide. (Ce dispositif était destiné à éviter une élévation de température trop considérable de la terre et par conséquent une évaporation trop rapide pendant les grandes chaleurs).

Des graines de moutarde blanche (100 graines pesant 0 gr. 564) ont été mises à germer sur sable humide le 4 juillet. Le 6 juillet les plus belles plantules ont été repiquées dans les *pots 1 à 6*, au nombre de 20 par pot (21 dans le *pot 3*).

Deux fois par jour, pendant toute la durée de l'expérience, l'humidité de la terre a été rétablie, en ajoutant de l'eau bidistillée dans un appareil en verre, de manière à rétablir le poids initial des pots remplis de terre à 15 % d'humidité.

Les plantes ont été protégées du soleil de midi par une toile placée à 1 m. 20 au-dessus de la surface du sol.

La récolte a été effectuée le 1^{er} août, soit après 28 jours de végétation.

L'aspect général des cultures fut sensiblement le même dans tous les pots, quoique la floraison survint dans les *pots 3 et 4* (6 mgr. de *Mg* ajouté dans 100 gr. de terre) plus tôt que dans les autres.

Le 24 juillet, soit le 17^e jour, les plantes des *pots 3 et 4* ont seules des petits boutons jaunes.

ASPECT DES CULTURES LE 1^{er} AOÛT AVANT LA RÉCOLTE.

Pots 1 et 2 (Témoins) Belles plantes. Boutons.

Pots 3 et 4 (6 mgr. de *Mg* ajouté par 100 gr. de terre). Belles plantes en fleurs.

EXPÉRIENCE N° 1.

Culture de Moutarde blanche.

Pots no	Nombre de plantes	Hauteur de la plante m/m	Poids de la récolte gr.	Poids d'un plant frais gr.	Poids d'un pied par rapport au témoin (frais)	Poids de la récolte sèche par rapport au témoin	Poids d'un pied sec par rapport au témoin
					Moyennes		
1	Témoin	88	7,10	0,355	100	100	100
2	Témoin	88	6,45	0,322	83,1	87,8	85,6
3	6 mgr. par 100 gr.	75	6,10	0,290	80,6	80,6	94,9
4	6 mgr. par 100 gr.	74	5,45	0,272	80,6	80,6	94,9
5	24 mgr. par 100 gr.	85	5,85	0,365	100,3	100,3	94,9
6	24 mgr. par 100 gr.	84	5,65	0,314	100,3	100,3	94,9
1-2	Témoins	88	6,775	0,338	100	100	100
3-4	6 mgr. par 100 gr.	74,5	5,775	0,281	83,1	87,8	85,6
5-6	24 mgr. par 100 gr.	84,5	5,750	0,339	100,3	100,3	94,9

Pots 5 et 6 (24 mgr. de *Mg* ajouté par 100 gr. de terre). Plantes de même aspect que dans les pots 3 et 4. Il y a seulement une fleur dans chaque pot et de multiples boutons.

CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉCOLTE.

La taille moyenne des plantes, le poids de récolte fraîche et sèche montrent que ce sont les témoins qui ont donné les meilleurs résultats ; bien que le poids frais, par plante, soit sensiblement égal dans les pots 5 et 6 au poids correspondant des témoins.

Cependant la floraison est apparue une dizaine de jours plus tôt dans les pots 3 et 4 que dans les pots témoins et l'on doit par conséquent noter que les chiffres obtenus correspondent à des stades différents de la végétation.

D'ailleurs, la faible taille atteinte par les plants de moutarde, ainsi que leur floraison prématurée — moins d'un mois de végétation — amènent à conclure que les rendements obtenus dans chaque pot sont anormaux, soit en raison de l'incompatibilité du sol étudié avec la culture de la moutarde, soit en raison de la saison. Dans les conditions décrites, l'addition de permutite magnésienne paraît préjudiciable à la moutarde blanche, mais les résultats sont douteux en raison du développement anormal des plantes.

Après la récolte, la terre tamisée a été conservée dans des flacons en verre.

Environ un an et demi plus tard, l'analyse des fractions ayant appartenu aux pots 1 à 6 a été effectuée en utilisant les méthodes décrites au chapitre précédent.

Les résultats en figurent dans le tableau ci-après :

Les chiffres relatifs aux éléments solubles à l'eau ont été obtenus par agitation de 100 gr. de terre avec 250 cc. d'eau distillée bouillie, pendant 3 heures. On a ensuite filtré, sur double filtre de papier plissé et centrifugé à 5000 *T/M* environ, puis on a prélevé 150 cc. et dosé *Ca* et *Mg*, après évaporation et destruction des matières organiques au mélange nitroperchlorique.

Les chiffres de *Ca* et *Mg* solubles à l'eau sont assez différents ; sans doute en raison d'une combustion différente de matières organiques, donnant lieu à la formation de quantités variables de bicarbonates solubles à l'eau.

Le *pH* colorimétrique, évalué au rouge de phénol, est en effet légèrement différent :

Analyse de la terre de Marcilly (1) et ayant reçu 6 mgr. de *Mg* (3) et 24 mgr. de *Mg* (5) par 100 gr. sous forme de permutite de magnésium. Analyse faite 18 mois plus tard, après culture de Moutarde blanche.

Pot N°	Terre Marcilly	Eléments échangeables CH ₃ CO ₂ Na M. p. 100 gr.				Eléments échangés CH ₃ CO ₂ Na M/50 p. 100 gr.				Eléments solubles à l'eau p. 100 gr.			
		Ca mgr.	Mg mgr.	Ca Mg (masse)	Ca Mg (équiv.)	Ca mgr.	Mg mgr.	Ca Mg (masse)	Ca Mg (équiv.)	Ca mgr.	Mg mgr.	Ca Mg (masse)	Ca Mg (équiv.)
1	vierge	343	6,4	53,6	32,6	95,2	3,07	31	18,8	37,4	1,09	34,6	20,9
3	+ 6 mgr. <i>Mg</i> p. 100	318	12,3	25,8	15,7	64,4	4,30	14,9	9,06	10,7	0,56	18,8	11,4
5	+ 24 mgr. <i>Mg</i> p. 100	343	28,7	11,9	7,24	66,5	7,50	8,86	5,4	15,2	1,75	8,7	5,3

Pot 1 : 7,3 Pot 3 : 7,6 Pot 5 : 7,3

Notons pourtant que le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ équivalentaire des éléments dissous par l'eau, revêt les valeurs suivantes :

20,9 11,4 et 5,3

Ce rapport est environ de moitié moindre dans le pot 3 que dans le pot 1, et environ de moitié moindre dans le pot 5 que dans le pot 3.

Le même rapport présente les mêmes particularités dans les solutions provenant de l'échange effectué avec une solution $M/50$ d'acétate de sodium. Les différentes valeurs qu'il affecte :

18,8 9,06 5,4

sont tout à fait voisines des précédentes.

Il faut d'ailleurs remarquer que les chiffres trouvés lors de la détermination du Mg échangeable par échange avec une solution M d'acétate de sodium représentent presque exactement la somme [Mg échangeable du sol + Mg ajouté]. Les rapports équivalen-taires Ca/Mg échangeables vont aussi en diminuant de moitié sensiblement d'un pot à l'autre, mais ils ont des valeurs plus élevées que les précédents

32,6 15,7 7,24

En possession de ces trois échantillons de terre, de richesse variée en Mg échangeable et donnant des solutions où le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ était également variable, il paraissait curieux de voir si une expérience de végétation utilisant une autre espèce que la moutarde ne sera t pas susceptible de donner des résultats moins décevants.

J'ai expérimenté sur le Cresson alénois dont le cycle végétatif est assez rapide.

EXPÉRIENCE N° 2.

Culture de Cresson alénois.

Trois cristallisoirs en verre furent remplis avec respectivement 600 gr. des terres 1, 2 et 3 amenées à 16 % d'humidité. Le 3 mai le Cresson alénois fut semé à raison de six graines par cristallisoir. Le

tout fut placé sur une terrasse du Conservatoire des Arts et Métiers, à une bonne exposition. Pendant toute la durée de l'expérience, l'humidité de la terre fut rétablie, deux fois par jour, à son taux primitif (par simple réajustement du poids en ajoutant de l'eau). L'eau d'arrosage était bidistillée dans un appareil en verre.

L'expérience fut poursuivie pendant cinquante-cinq jours, soit jusqu'au 28 juin, époque à laquelle les plants du cristalliseur 3 commençaient à présenter quelques boutons.

Sur les six graines semées dans chaque cristalliseur :

Trois se développèrent de façon médiocre dans le N° 1.

Six se développèrent bien dans le N° 3.

Cinq se développèrent un peu moins bien dans le N° 5.

L'aspect des cultures demeura très médiocre sur la terre témoin, bon sur la terre N° 3 et un peu moins satisfaisant sur la terre N° 5.

Les plantes cultivées sur la terre N° 5 ont paru végéter constamment en retard des plantes cultivées sur la terre N° 3. Il est vrai que la différence existant entre ces deux cultures a semblé s'atténuer au cours des derniers jours de l'expérience. Les cristalliseurs de verre ont permis de constater que le système racinaire du N° 3 était de beaucoup le plus développé. L'ordre décroissant étant 3, 5, 1.

La récolte effectuée le 23 juillet fut photographiée, feuilles et racines comprises ; ces dernières retenant un peu de la terre qui n'a pas été éliminée afin de donner une idée de la densité des radicelles.

Les photographies (Pl. II) montrent que : 1° les plantes témoins sont franchement moins développées que celles des deux autres lots ; 2° parmi ces dernières, les feuilles et le système racinaire du lot 3 sont les plus beaux.

CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉCOLTE.

Celles-ci sont rassemblées dans le tableau suivant. Tous les chiffres relatifs à la terre N° 3 ($\frac{Ca}{Mg} = 9$) sont nettement supérieurs. Le poids frais d'un plant cultivé sur cette terre est de 261 % du témoin ; il n'est plus, dans le cas de la terre N° 5, que 231 %.

Les poids secs offrent des écarts moins considérables :

Terre N° 3 : 153 % du témoin

Terre N° 5 : 136 % —

EXPÉRIENCE N° 2.

Culture de *Cresson alénois*.

Cristalli- soirs no	Rapport <i>Ca/mg</i> échangés	Nombre de plants	Longueur des feuilles mm.	Longueur des racines mm.	Poids frais de la récolte gr.	Poids frais d'un plant % du témoin	Poids frais d'un plant % du témoin	Poids sec par récolte gr.	Poids sec par plant gr.	Poids sec % du témoin	Longueur de la feuille %	Longueur de la racine %
1	18,8	3	50,3	65	0,40	0,430	100	0,440	0,047	100	100	100
3	9,06	6	62,5	109,5	2,05	0,340	261	0,432	0,072	153	124	168
5	5,4	5	59	76,2	4,50	0,300	231	0,321	0,064	136	117	117

Ce tableau comprend les caractéristiques des récoltes obtenues sur la terre de *Marciilly* vierge : (Cristallisoir N° 1) ; sur la même terre additionnée de 6 mgr. de *Mg* p. 100 gr., sous forme de permutite : (Cristallisoir N° 3) ; sur la même terre additionnée de 24 mgr. de *Mg* p. 100 gr., sous forme de permutite : (Cristallisoir N° 5).

et la longueur des feuilles :

Terre N° 3 : 124 % du témoin

Terre N° 5 : 117 % —

C'est la longueur des racines qui différencie le plus les plantes cultivées sur la terre N° 3 : 168 % du témoin.

Cette longueur retombe à 117 % avec la terre N° 5 et se trouve dans ces conditions exactement dans la même proportion que la feuille (également 117 % du témoin).

L'un des faits les plus saillants est donc la relation évidente qui existe entre le rapport Ca/Mg de la solution du sol et le développement du système racinaire.

L'influence du magnésium sur la végétation du Cresson alénois, et sans doute celle du rapport Ca/Mg de la solution du sol, en terrain très calcaire, apparaît donc comme considérable.

EXPÉRIENCE N° 3.

Culture de Radis.

Il a été expérimenté parallèlement sur le radis rose cultivé sur la même terre.

Trois seaux en verre ont été remplis respectivement de terre fine à 16 % d'humidité, le pot 1 recevant 400 gr. de Terre de *Marcilly* vierge ($\frac{Ca}{Mg}$ échangé = 18,8) ;

le pot 3 recevant 400 gr. de Terre de *Marcilly* + 6 mgr. *Mg* pour 100 gr. ($\frac{Ca}{Mg}$ échangé = 9,06) ;

le pot 5 recevant 400 gr. de Terre de *Marcilly* + 24 mgr. *Mg* pour 100 gr. ($\frac{Ca}{Mg}$ échangé = 5,4).

Dans chacun des pots, cinq graines de radis ont été semées le 4 mai et la récolte fut effectuée le 22 juin soit 49 jours plus tard.

L'expérience fut conduite de la même façon que la précédente.

Il faut d'ailleurs noter que, dans les trois pots le feuillage s'est développé de façon considérable au détriment des pivots.

Cinq plantes se sont développées dans le pot 1

Cinq — — — — — 3

Quatre plantes se sont développées dans le pot 5

EXPÉRIENCE N° 2. — *Cresson alénois*.



Terre de *Marcilly* vierge.

$\frac{Ca}{Mg}$ échangés : 18,8.



Terre de *Marcilly*
+ 6 mgr. de *Mg* échangeable p. 100 gr.

$\frac{Ca}{Mg}$ échangés : 9,06.



Terre de *Marcilly* + 24 mgr.
de *Mg* échangeable
pour 100 gr.

$\frac{Ca}{Mg}$ échangés : 5,4.

Mais on n'obtint, en tout, que quatre pivots bulbeux dont deux dans le pot 1, deux dans le pot 3, aucun dans le pot 5. La végétation fut cependant sensiblement plus rapide dans le pot 3 ; mais la différence, pouvant être observée très nettement, s'est atténuée au cours de la dernière semaine. D'ailleurs, au moment de la récolte, l'avance du pot 3 se manifestait encore par une abondance de feuilles tombées et jaunies.

Le tableau de la page suivante résume les caractéristiques de la récolte : la longueur des feuilles, les poids de récolte globale fraîche et sèche, les poids moyens de chaque plante, sont nettement supérieurs dans le pot témoin. Les poids frais d'une plante sont dans les proportions suivantes :

Pot 1 :	100
Pot 2 :	50,2
Pot 5 :	81,5

les poids secs :

Pot 1 :	100
Pot 3 :	67
Pot 5 :	67

Cependant, notons un phénomène remarquable : tandis que les poids secs de la plante entière se répartissent ainsi, non seulement les poids secs de la racine % du poids sec de la plante, sont dans les rapports

29,6 % **55,6 %** et 33,4 %

mais encore, les poids secs de la racine, en % du poids sec de la racine témoin, sont dans les rapports

100 % **125 %** 75 %

Donc : *en valeur relative et en valeur absolue, le poids sec de la racine est supérieur dans le pot 3 au poids sec de la racine témoin, bien que le poids sec de la plante totale soit seulement de 67 % du poids sec témoin.*

Bien que les rendements obtenus sur les terres modifiées fussent inférieurs à celui du pot témoin — à l'exception du rendement en racine sèche — nous constatons, dans cette expérience comme dans la précédente, l'influence considérable du rapport $\frac{Ca}{Mg}$ sur le système

EXPÉRIENCE N° 3.

Radis rose.

Pot n°	Rapport $\frac{Ca}{M}$ échangés	Nombre de plantes	Longueur des feuilles en cm.	Poids frais de la récolte		Poids frais par plante		Poids frais d'une plante %	Poids frais de la racine %	Poids sec par plante		Poids sec d'une plante %	Poids sec de la racine %
				feuilles	racines	feuilles	racines	du témoin	% de la plante	feuilles	racines	de témoin	de la plante sèche
1	18,8	5	12,1	9,5	4,15	1,90	0,83	100	30,4	0,19	0,08	100	29,6
3	9,06	5	7,4	3,35	3,50	0,67	0,70	50,2	51	0,08	0,10	67	55,6
5	5,4	4	10,4	7,40	1,50	1,85	0,375	81,5	17	0,12	0,06	67	33,4

Ce tableau comprend les caractéristiques des récoltes obtenues sur la terre de *Marciilly* vierge : (Pot n° 1) ; sur la même terre additionnée de 6 mgr de *Mg* p. 100 gr., sous forme de permutite : (Pot n° 3) ; sur la même terre additionnée de 24 mgr. de *Mg* p. 100 gr., sous forme de permutite : (Pot n° 5).

radiculaire. Comme pour le Cresson alénois, le rapport $\frac{Ca}{Mg} = 9$ est, de ce point de vue, plus favorable que les autres rapports étudiés : 18,8 et 5,4.

EXPÉRIENCE N° 4.

Culture de Cresson Alénois.

Les résultats obtenus lors de l'expérience N° 2 sur le Cresson alénois réclamaient une vérification. En particulier, parce que seulement 3 plants s'étaient développés dans le cristalliseur témoin, circonstance qui pouvait faire craindre une erreur accidentelle.

Dans trois cristalliseurs en verre ont été placés 600 gr. de terre à 16 % d'humidité, prélevée dans les flacons renfermant les terres des pots 2, 4 et 6 de la première expérience.

Les trois terres en expérience présentaient donc, comme les précédentes, les caractères suivants :

N° 2 : Terre de <i>Marcilly</i> vierge		
N° 4 :	—	+ 6 mgr. <i>Mg</i> p. 100 gr.
N° 6 :	—	+ 24 —

Il fut semé 12 graines dans chaque cristalliseur ; le nombre des plantes qui se développèrent fut respectivement :

N° 2 : Témoin :	10 plantes
N° 4 : 6 mgr. de <i>Mg</i> échangeable ajouté p. 100 gr. :	11 plantes
N° 6 : 24 mgr. de <i>Mg</i> échangeable ajouté p. 100 gr. :	11 —

L'expérience a été poursuivie pendant 66 jours, soit du 20 mai au 25 juillet jour de la récolte.

L'humidité de la terre fut rétablie deux fois par jour comme dans les expériences précédentes.

MARCHE DE L'EXPÉRIENCE.

La germination fut sensiblement égale dans tous les cristalliseurs : 10 plantes dans le N° 2, 11 dans le N° 4 et 11 dans le N° 6. Elle fut très sensiblement plus rapide sur la terre N° 4 et, plus tard, tandis que les essais 2 et 6 conservaient le même aspect, le N° 4 au contraire fut toujours sensiblement en avance. Mais cette avance diminua vers le 40^e jour, époque à laquelle les plantes du cristalliseur N° 2 ratträ-

pèrent presque leur retard, tandis que celles du pot N° 6 devenaient comparables aux plus évoluées (Voir le cliché, Pl. III).

Le système racinaire, visible à travers le verre, présente les mêmes particularités que dans l'expérience N° 2. Très abondant dans la terre N° 4, un peu moins touffu dans la terre 6, il l'est encore moins dans la terre 2.

CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉCOLTE.

En raison de l'abondance des racines, extrêmement enchevêtrées, il n'a pas été possible d'effectuer de détermination de leur longueur, ni de leur masse.

Le tableau suivant ne comprend donc que les chiffres relatifs aux organes aériens des Cressons alénois (1).

En ce qui concerne les rendements, les différences sont moins considérables que dans la précédente expérience sur la même espèce végétale. Notons pourtant que la longueur des feuilles sur terre N° 6 est de 121 % de la longueur des témoins ; dans l'expérience précédente le chiffre était de 117 %.

Tandis que la longueur de la feuille, sur terre N° 4, est de 118 % du témoin (168 % dans l'expérience précédente), chiffre un peu inférieur à la longueur relative sur terre N° 6, les poids secs de récolte totale, et le poids sec d'un plant sont maxima sur terre N° 4. La différence avec les résultats sur terre N° 6 est très faible. En gros, il y a amélioration de 10 % du rendement sec sur les terres 4 et 6 et amélioration de 20 % sur la taille des plantes.

Remarques. — Il y a donc très peu de différence entre les résultats obtenus sur les deux terres enrichies en magnésium, alors que dans la première expérience la terre N° 3 s'était révélée comme supérieure à la terre N° 5 (Expér. N° 2).

Or, les terres 1, 3, 5 sont supposées identiques aux terres 2, 4, 6 puisque 1 et 2 représentent la terre vierge, 3 et 4 la même terre additionnée de 6 mgr. pour 100 gr. de *Mg* sous forme de permutite ; 5 et 6 toujours la même terre additionnée de 24 mgr. pour 100 gr.

Ces différents échantillons ont, il est vrai, servi à la première

(1) Nous avons déjà vu plus haut, que les racines du cristalliseur N° 4 étaient les plus développées.

EXPÉRIENCE N° 4.

Cresson alénois.

Cristallisoir N°	Rapport $\frac{Ca}{Mg}$ sol. eau	Nombre de plantes	Longueur des feuilles mm.	Poids frais de la récolte gr.	Poids frais d'un plant gr.	Poids frais d'un plant % du témoin	Poids sec de la récolte gr.	Poids sec d'un plant gr.	Poids sec d'un plant % du témoin	Longueur de la feuille % du témoin
2	25,5	10	81,4	4,450	0,445	100	0,627	0,0627	100	100
4	12,5	11	96,4	4,980	0,452	101,6	0,759	0,0690	110	118 %
6	6,8	11	98,5	5,620	0,510	114,6	0,757	0,0688	109,7	121 %

Ce tableau comprend les caractéristiques des récoltes obtenues sur la terre de *Marciilly* vierge : (Cristallisoir N° 2) ; sur la même terre additionnée de 6 mgr. de *Mg*. p. 100 gr., sous forme de permute : (Cristallisoir N° 4) sur la même terre additionnée de 24 mgr. de *Mg* p. 100 gr., sous forme de permute : (Cristallisoir N° 6).

expérience de culture de Moutarde. Bien que la quantité de matière végétale s'étant développée dans chaque pot, lors de cette expérience, fût sensiblement égale, bien que l'humidité fût maintenue partout au même taux, il était possible que les lots 1, 3, 5 et 2, 4, 6 ne fussent pas restés identiques. En particulier, la combustion des matières organiques avait pu se trouver différente, au cours des 18 mois de conservation, et l'acide carbonique formé réagir plus ou moins sur les carbonates et les bases échangeables. En sorte que les solutions des sols 2, 4, 6, pussent se trouver différentes des solutions des sols 1, 3, 5.

De telles différences devaient peut-être permettre d'expliquer en partie la non similitude des résultats de culture.

Effectivement, l'analyse a montré une différence de composition très nette de la solution obtenue par extraction à l'eau bouillie (100 gr. de terre agitée avec 250 cc. d'eau) (1).

Les chiffres relatifs aux terres 1, 2, 3, 4, 5, 6 sont rassemblés dans le tableau ci-dessous ; les rapports équivalentaires $\frac{Ca}{Mg}$ égaux dans le

premier lot à :	20,9	11,4	5,3
sont dans le second :	25,5	12,5	4,8

Pot n°	Eléments solubles à l'eau (pour 100 gr.)			
	Ca	Mg	$\frac{Ca}{Mg}$ (en masse)	$\frac{Ca}{Mg}$ (équivalents)
1	37,4	1,09	34,6	20,9
2	20,7	0,49	41,9	25,5
3	10,7	0,56	18,8	11,4
4	12,8	0,63	20,5	12,5
5	15,2	1,75	8,7	5,3
6	14,3	1,81	7,9	4,8

Bien que ne différant qu'assez peu de leurs correspondants dans le premier lot, les rapports $\frac{Ca}{Mg}$ trouvés dans les solutions des sols 2, 4, 6 sont suffisamment décalés par rapport à ceux-ci pour que nous puissions voir en eux la cause des différences de fertilité.

(1) Nous avons vu plus haut que les rapports de cations déterminés de cette manière sur les terres 1, 3, 5, sont sensiblement égaux aux rapports obtenus par échange avec une solution $M/50$ d'acétate de sodium.

* * *

Il était intéressant de répéter de semblables essais sur des terres différentes et d'essayer de rechercher si l'on est en présence d'un phénomène général. Il importait aussi de savoir quel est le facteur prépondérant dans l'amélioration du rendement : augmentation de la teneur des solutions du sol en magnésium ou adaptation du rapport Ca/Mg de ces solutions.

Deux terres différant beaucoup de la terre de *Marcilly* : la terre de *Combs-la-Ville* et la terre de *Taulé*, toutes deux non calcaires, ont été utilisées pour ces nouvelles expériences.

A. — La terre de *Combs-la-Ville* fournit, par échange avec une solution $M/50$ d'acétate de sodium, une solution où le rapport $\frac{Ca}{Mg} = 8,5$. Ce rapport est très voisin de celui qui a donné déjà les meilleurs résultats (terre de *Marcilly* N° 3) pour la culture du Cresson alénois ; d'autre part la teneur en Mg de la solution est de 0,286 milliég. par litre (0,350 dans la terre de *Marcilly* N° 3).

Je me suis proposé d'effectuer les cultures comparativement : 1° sur cette terre vierge ; 2° sur cette terre dans laquelle Ca et Mg seraient à la fois augmentés de manière à conserver la même valeur au rapport Ca/Mg de la solution ; 3° sur cette terre additionnée seulement de permutite magnésienne, en quantité égale à celle qui est ajoutée dans le mélange précédent.

De telle sorte que :

Si le mélange **2** donnait de meilleurs résultats que le témoin, il faudrait attribuer la différence à l'apport de Mg , sans que le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ soit en jeu ; et si le mélange **3** donnait des résultats différents et inférieurs à ceux du mélange **2**, on serait en mesure d'affirmer le rôle du rapport $\frac{Ca}{Mg}$.

B. — La terre de *Taulé* fournit, par échange avec une solution $M/50$ d'acétate de sodium, une solution où le rapport $\frac{Ca}{Mg} = 4,6$; cette valeur est voisine de celle que nous avons rencontrée dans la terre de *Marcilly* N° 5 (5,4). Par ailleurs la teneur en Mg de la solution d'échange est de 0,166 milliég. par litre.

En effectuant des cultures : 1° sur cette terre vierge ; 2° sur un mélange de cette terre et de permutites de Ca et de Mg établi de manière

à conserver la même valeur au rapport $\frac{Ca}{Mg}$ de la solution ; 3° sur cette terre, additionnée seulement de permutite magnésienne, en quantité égale à celle du mélange précédent, on peut espérer pouvoir effectuer, comme plus haut, le départ entre l'action propre d'un supplément de Mg , modifiant le rapport $\frac{Ca}{Mg}$, ou l'action combinée d'un supplément de Ca et Mg conservant le rapport $\frac{Ca}{Mg}$.

CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

Envisageons d'abord de quelle manière il peut être possible de faire, à un sol donné, un apport combiné de calcium et de magnésium échangeables conservant au mélange obtenu le même rapport $\frac{Ca}{Mg}$ échangés par une solution $M/50$ de CH^3CO^2Na .

Calcium et magnésium seront apportés sous forme échangeable, avec le minimum de risques, à l'état de permutites.

Quelques considérations sur les analyses de terres déjà décrites permettront d'effectuer le calcul des masses de substances à ajouter, suivant une formule empirique.

1° Si l'on considère le tableau des rapports $\frac{Ca}{Mg}$ échangeables, et des rapports $\frac{Ca}{Mg}$ échangés par une solution $M/50$ d'acétate de sodium, dans différentes terres on constate que le rapport R_2 des cations échangés par l'acétate de sodium $M/50$ varie dans le même sens mais un peu moins vite que le rapport R_1 des cations échangeables.

	$\frac{Ca}{Mg}$ échangeables	$\frac{Ca}{Mg}$ échangés
Combs-la-Ville.....	14,1	8,5
Vierzon.	17,6	8,1
Roye.....	62	20,7
Le Vésinet	62	22,2
Taulé	7,8	4,6
Marcilly 1.....	32,6	18,8
Marcilly 3.....	15,7	9,06
Marcilly 5.....	7,2	5,4

Les lois de l'échange des bases permettent d'ailleurs de prévoir que la relation liant R_2 à R_1 est de la forme :

PLANCHE III.

EXPÉRIENCE N° 4.

Cresson alénois.



2

4

6

Cristallisoir N° 2 : Terre de *Marcilly* vierge. $\frac{Ca}{Mg}$ solubles à l'eau : 25,5.

Cristallisoir N° 4 : Terre de *Marcilly* + 6 mgr. de *Mg* échangeable p. 100 gr.
 $\frac{Ca}{Mg}$ solubles à l'eau : 12,5.

Cristallisoir N° 6 : Terre de *Marcilly* + 24 mgr. de *Mg* échangeable p. 100 gr.
 $\frac{Ca}{Mg}$ solubles à l'eau : 6,8.

Aspect des cultures au 40^e jour de végétation.

$$R_2 = K R_1^\pi \quad (1)$$

d'où :

$$\log. R_2 = \log. K + \pi \log. R_1$$

Sur le graphique ci-dessous on a porté, en abscisses, les $\log.$ des rapports $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangeables} \right]$ et, en ordonnées, les $\log.$ des rapports $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangés} \right]$ en solution $M/50$.

	Log. R_2	Log. R_1
Combs-la-Ville	0,93	1,15
Vierzon.....	0,91	1,24
Roye.....	1,32	1,79
Le Vésinet	1,35	1,79
Taulé	0,66	0,89
Marcilly 1.....	1,27	1,51
Marcilly 3.....	0,96	1,19
Marcilly 5	0,73	0,86

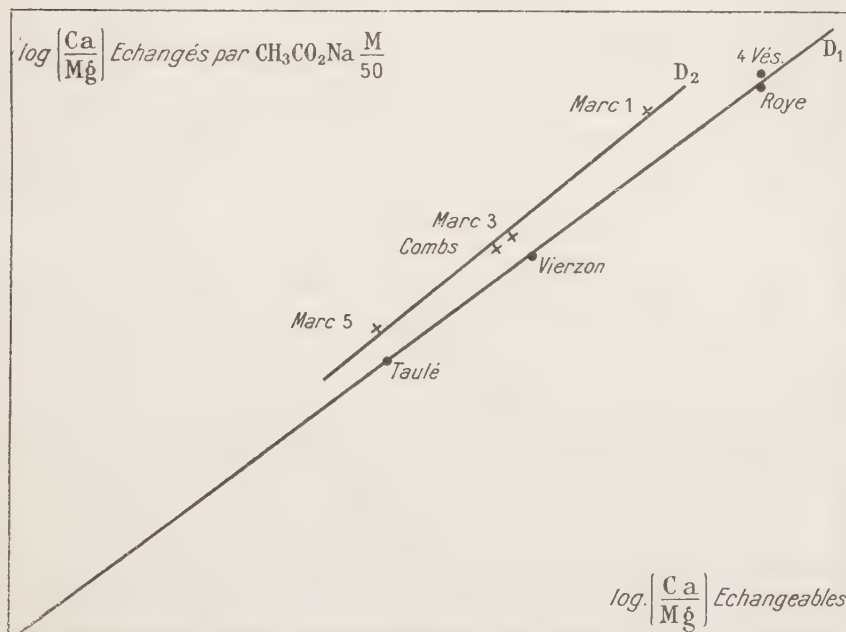


Fig. 26.

On remarque, en effet, que les points obtenus se répartissent très sensiblement sur deux droites. Sur la droite D_1 , les points relatifs aux terres argileuses et humifères non calcaires. Sur la droite D_2 les points relatifs à trois terres calcaires (Marcilly 1, 3, 5) et à une terre

argileuse à 0,3 % de calcaire (*Combs-la-Ville*). Notons d'ailleurs que le point relatif à cette terre ne s'écarte de la droite D_1 que d'une quantité assez faible ; le rapport R_2 trouvé expérimentalement est 8,1 tandis que le point de la droite D_1 , correspondant à la même abscisse indique : 7,25, si bien que l'on pourrait, à la rigueur, considérer la terre de *Combs-la-Ville* comme répondant à la loi représentée par la droite D_1 .

Cette droite D_1 coupe les ordonnées en un point très voisin de l'origine ; le coefficient K est donc un peu plus petit que 1 mais très sensiblement égal à ce chiffre (exactement 0,97 ($\log = \overline{1,985}$)).

Le coefficient angulaire π est égal à 0,76.

En portant ces valeurs de K et π dans la formule (1) nous avons

$$R_2 = 0,97 R_1^{0,76}$$

ou sensiblement

$$R_2 = R_1^{0,76}$$

formule qui permet de calculer R_2 connaissant R_1 , et inversement, dans les terres non calcaires.

Cette formule m'a permis en effet de calculer quel devait être le rapport R_1 des cations *Ca* et *Mg* échangeables pour que la solution présente le rapport R_2 ; on a en effet

$$\log R_2 = 0,76 \log R_1$$

d'où :

$$\log R_1 = \frac{1}{0,76} \log R_2$$

2° Si, sur un graphique, on porte en abscisses les $\log$ de la teneur du sol en *Mg* échangeable (exprimée en équivalents) et en ordonnées les $\log$ de la concentration en *Mg* de la solution obtenue par échange avec la solution d'acétate de sodium /50, on obtient, pour les différentes terres envisagées, une série de points. Ces points se distribuent, avec des écarts assez sensibles autour d'une droite.

	<i>Mg</i> échangeable		<i>Mg</i> échangé (trouvé)		<i>Mg</i> échangé (calculé)	Erreur % les chiffres trouvés et calculés	
	milliéq.	log.	milliéq.	log.			
Combs-la-Ville	1,08	0,03	0,286	$\overline{1,45}$	0,30	+	5 %
Vierzon	0,69	1,84	0,275	$\overline{1,44}$	0,26	—	5,5 %
Roye	0,225	$\overline{1,35}$	0,123	$\overline{1,09}$	0,14	+	14 %
Le Vésinet ..	0,164	$\overline{1,21}$	0,128	$\overline{1,11}$	0,11	—	14 %
Taulé.	0,45	$\overline{1,65}$	0,166	$\overline{1,22}$	0,20	+	20 %
Marcilly 1 ...	0,52	$\overline{1,72}$	0,25	$\overline{1,40}$	0,22	—	12 %
Marcilly 3 ¹ ...	1	0	0,35	$\overline{1,54}$	0,32	—	8,6 %
Marcilly 5 ...	2,35	0,37	0,61	$\overline{1,78}$	0,51	—	16 %

(Les points seraient sur la droite si l'on avait à faire à un échange portant uniquement sur *Na* et *Mg*.) Le coefficient angulaire est 0,56 ; l'ordonnée à l'origine : — 0,50 ; la relation qui lie la quantité de magnésium, passée en solution, à la quantité de *Mg* échangeable est donc :

$$Mg_S = 0,32 Mg_E^{0,56}$$

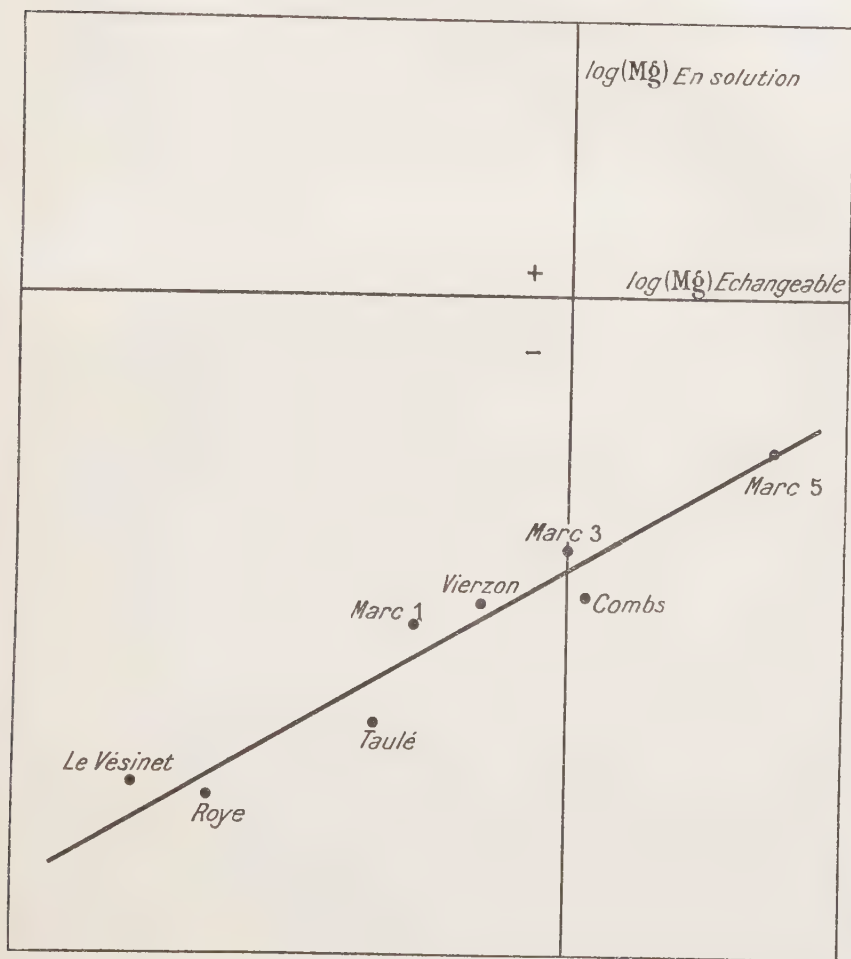


Fig. 27.

Cette formule permet de passer, avec une erreur maxima de 20 %, de la teneur en *Mg* échangeable à la concentration en *Mg* de la solution obtenue par échange. Elle donne donc la possibilité de connaître l'ordre de grandeur de l'une de ces quantités, connaissant l'autre.

APPLICATIONS EXPÉRIMENTALES.

A. — 1° A la terre de *Combs-la-Ville* renfermant 1,08 milliég. de *Mg* échangeable pour 100 gr., on a ajouté 0,8 milliég. de magnésium pour 100 gr. de terre sèche, sous forme de permutite magnésienne.

La terre obtenue titrait donc 1,88 milliég. de *Mg* échangeable pour 100 gr. En se reportant au graphique précédent, on calcule que la teneur en *Mg* de la solution doit en être de l'ordre de : 0,46 mil-

liég./litre ; le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ doit avoir diminué environ de moitié. En se

reportant au graphique des rapports $\frac{Ca}{Mg}$ (droite D_2) on calcule en

effet, le nouveau rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangeables} \right]$ étant : $\frac{15,2}{1,88} = 8,1$,

($\log = 0,91$), que le rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ en solution} \right]$ prend la valeur 5,6 ($\log = 0,75$).

2° A la terre de *Combs-la-Ville* on a ajouté, d'autre part, la même quantité de *Mg* échangeable (0,8 milliég. pour 100 gr.) et une quantité de permutite calcique apportant 9,5 milliég. de *Ca* échangeable pour 100 gr. de terre sèche.

Le rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangeables} \right]$ est devenu :

$$\frac{15,2 + 9,5}{1,08 + 0,8} = 13,1$$

Ce rapport ($\log = 1,12$) correspond sur le graphique de la page 4 (droite D_2) à la valeur 8,5 ($\log = 0,93$) pour le rapport Ca/Mg en solution, c'est-à-dire justement le rapport de la terre de *Combs-la-Ville* vierge.

B. — 1° A la terre de *Taulé* renfermant 0,45 milliég. de *Mg* échangeable pour 100 gr., on a ajouté 0,53 milliég. de magnésium pour 100 gr. de terre sèche, sous forme de permutite magnésienne.

On a donc obtenu une terre titrant 0,98 milliég. de *Mg* échangeable pour 100 gr. En se reportant au graphique de la page 211 on calcule que la teneur en *Mg* de la solution doit être de l'ordre de 0,31 milliég./litre ($\log 0,98 = \overline{1},99$; $\log 0,31 = \overline{1},49$).

En ce qui concerne les rapports $\frac{Ca}{Mg}$, le rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangeables} \right]$ est devenu : $\frac{3,52}{0,98} = 3,6$ ($\log = 0,55$) et, en se reportant au graphique de la page 4 (droite D_1), on calcule, pour le rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ en solution} \right]$ la valeur 2,5 ($\log = 0,40$).

2° A la terre de *Taulé*, on a ajouté, d'autre part, la même quantité de magnésium échangeable (0,53 milliég. pour 100 gr.) et une quantité de permutite calcique apportant 5,58 milliég. de *Ca* échangeable pour 100 gr. de terre sèche.

Le rapport $\left[\frac{Ca}{Mg} \text{ échangeables} \right]$ est devenu :

$$\frac{3,52 + 5,58}{0,45 + 0,53} = 9,3.$$

Ce rapport ($\log = 0,97$) correspond sur le graphique de la page 209 (droite D_1), à la valeur 5,2 ($\log = 0,72$) du rapport $[Ca/Mg \text{ en solution}]$, c'est-à-dire à une valeur assez proche de celle du même rapport dans la terre vierge (4,6).

Expériences de cultures sur les mélanges obtenus.

Il a été effectué des cultures de Cresson alénois, en pots de verre renfermant respectivement 1 kgr. de terre à 16 % d'humidité. La première série de trois comporte :

Pot 1 : Terre de *Combs-la-Ville* vierge

<i>Pot 2</i> :	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} + 0 \text{ milliég. } 8 \text{ de } Mg \text{ p. } 100 \text{ gr.} \\ \text{terre sèche} \\ + 9 \text{ milliég. } 5 \text{ de } Ca \text{ p. } 100 \text{ gr.} \\ \text{terre sèche} \end{array} \right.$
<i>Pot 3</i> :	—	—	

La deuxième série comprend :

Pot 1 : Terre de *Taulé* vierge

<i>Pot 2</i> :	—	$\left\{ \begin{array}{l} + 0 \text{ milliég. } 53 \text{ de } Mg \text{ p. } 100 \text{ gr. de terre sèche} \\ + 0 \text{ milliég. } 58 \text{ de } Ca \text{ p. } 100 \text{ —} \end{array} \right.$
<i>Pot 3</i> :	—	

Les expériences ont été conduites de façon identique aux précédentes ; elles ont duré 52 jours, du 27 juillet au 17 septembre.

Malheureusement des parasites se sont attaqués, au cours des tout derniers jours, aux plantes du pot **3** de la série *Combs-la-Ville* et à celles du pot **1** de la série *Taulé*. Si bien que les chiffres de rendements correspondant à ces pots n'ont pu être obtenus. Cette malheureuse circonstance enlève à l'expérience une grande part de son intérêt. Les chiffres relatifs aux autres pots sont rassemblés dans le tableau de la page suivante.

Les conclusions qu'on peut tirer de leur examen sont les suivantes :

Terre de Combs-la-Ville.

Cette terre fournit, par échange avec une solution d'acétate de sodium $M/50$, une liqueur présentant une concentration en Mg : 0,286 et un rapport $\frac{Ca}{Mg} = 8,5$ (Pot **1**).

Par un apport combiné de permutites calcique et magnésienne, on obtient une terre dont la solution fournie dans les mêmes conditions présenterait une concentration en Mg : 0,46 ; et un rapport $\frac{Ca}{Mg}$ inchangé : 8,5 (Pot **2**).

Sur 12 graines semées dans chaque pot, 8 se sont développées, dans l'un comme dans l'autre. La longueur des feuilles obtenues dans le pot **2** est 106,5 % de la longueur des feuilles témoins. Le poids sec d'un plant du pot **2** est égal à 103 % du poids sec d'un plant du pot **1**.

Donc, sur cette terre, un apport considérable de Ca et de Mg échangeables, respectant le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ des solutions, élève le rendement d'une quantité presque négligeable (3 %).

Lorsque le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ est égal à 8,5, une teneur de la solution du sol de 0,286 milliég. en Mg paraît suffisante (1).

Terre de Taulé.

Les résultats du témoin font défaut.

Il est toutefois possible de comparer les pots **2** et **3**.

Dans le pot **2** se trouvait une terre donnant une solution dont la concentration en Mg était 0,31 milliég., et le rapport $\frac{Ca}{Mg}$: 5,2 ;

(1) Il s'agit évidemment de la solution obtenue par échange avec une solution $\frac{M}{50}$ de $CH_3 CO_2 NA$.

Expériences de culture sur terres de Combs-la-Ville et Taulé.

Cresson alénois.

Pot no	Terre	Rapport $\frac{Ca}{Mg}$ de la solution	Concentr. en Mg de la solution	Nombre de plantes par pot	Longueur des feuilles m/m.	Longueur de la feuille % du témoin	Poids frais de la récolte gr.	Poids sec de la récolte gr.	Poids frais d'un plant gr.	Poids sec d'un plant gr.	Poids sec d'un plant % du témoin
1	Combs-la-Ville vierge	8,5	0,286	8	77	100	6,400	1,040	0,800	0,130	100
2	Combs-la-Ville + $Ca + Mg$	8,5 **	0,46 *	8	82	106,5	6,000	1,070	0,750	0,134	103
3	Combs-la-Ville + Mg	5,6 **	0,46 *	7	80	103	—	—	—	—	—
1	Taulé vierge...	4,6	0,166	7	75	100	—	—	—	—	—
2	Taulé + $Ca + Mg$	5,2 **	0,31 *	11	84	112	7,600	1,038	0,690	0,094	—
3	Taulé + Mg	2,5 **	0,31 *	9	85	113	6,400	0,790	0,680	0,088	Poids sec d'un plant % de 2 : 93,6 %.

** Chiffres calculés.

* Chiffres approximatifs calculés.

dans le pot **3**, une terre donnant une solution dont la concentration en *Mg* était également 0,31 milliég. par litre, mais dont le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ était seulement de 2,5.

Sur 12 graines semées dans chaque pot, 11 se sont développées dont le pot **2**, 9 dans le pot **3**. Les longueurs des feuilles sont sensiblement égales.

Les poids frais et secs d'un plant du pot **2** sont supérieurs aux poids correspondants du pot **3** (Poids sec de **3** = 93,6 % du poids sec de **2**).

On constate donc qu'un apport combiné de *Ca* et *Mg*, maintenant le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ autour de 5, est préférable à un apport de *Mg* échangeable faisant tomber le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ à 2,5.

Les résultats de ces deux expériences confirment donc mes premières conclusions relatives à l'importance du rapport *Ca/Mg* pour la végétation (*Taulé 2 et 3*). Ils montrent que le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ à envisager est bien celui des éléments susceptibles de passer en solution par échange de bases (*Combs-la-Ville 1 et 2*). Ils montrent aussi qu'une concentration en *Mg* de la solution du sol égale à 0,28 milliég. est vraisemblablement suffisante (*Combs-la-Ville 1 et 2*). Mais il est possible que la concentration minima compatible avec un bon rendement soit située plus bas.

Ces expériences montrent encore qu'il est possible d'introduire dans le sol des quantités considérables de *Mg* sans aucun danger pour la végétation, à condition de respecter les proportions entre cet élément et le calcium. (Le *Mg* ajouté sous forme de permutite à la terre de *Combs-la-Ville*, représente 485 kgr. de *MgO* à l'Ha. (300 kgr. de terre au mètre carré) et 321 kgr. de *MgO* à l'Ha. pour la terre de *Taulé*.)

Enfin, elles constituent un premier exemple de l'esprit dans lequel devront être conduits les essais d'engrais magnésiens ; elles sanctionnent et confirment les procédés utilisés pour le calcul des quantités d'engrais, tel qu'il a été effectué au début de ce chapitre.

Expériences réalisées sur des sols en place.

Je n'ai pas eu, jusqu'à présent, la possibilité de mettre en œuvre sur des sols en place les idées développées précédemment. Les

quelques essais d'engrais magnésiens, effectués sur des terres variées, confirment, au moins en partie, les résultats déjà apportés par de nombreux auteurs. La composition minérale de la récolte est profondément modifiée. En ce qui concerne les rendements il n'a pas été possible d'obtenir qu'ils fussent déterminés, sauf dans un cas.

Expérience N° 1 sur le Poireau et la Laitue.

Cette expérience a été réalisée en 1932, sur une bonne terre de jardin obligeamment mise à ma disposition par M. G. TRUFFAUT (1) à Versailles. L'engrais magnésien utilisé fut le phosphate ammonio-magnésien industriel.

POIREAU : Le terrain a été partagé en 3 parcelles recevant respectivement 50, 100 et 200 gr. d'engrais au mètre carré. Les rendements n'ont pu être déterminés.

En novembre, 12 plants ont été prélevés sur chacune des parcelles, on y a dosé le calcium et le magnésium respectivement dans les racines, la partie comestible de la feuille et la partie verte de celle-ci. Les chiffres figurent dans le tableau suivant :

Culture de Poireau avec PO^4MgNH^4

	Teneur en Ca et Mg exprimée en mgr. p. 100 gr. de substance sèche						Valeur du rapport Ca/Mg • en poids		
	Racines		Comestible		Feuilles		Racines	Com.	Feuilles
	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Ca/Mg	Ca/Mg	Ca/Mg
50 gr. de PO^4MgNH^4 au m ² ..	391	1.464	164	763	237	1.548	3,74	4,65	6,53
100 gr. de PO^4MgNH^4 au m ² }	387	1.038	131	556	244	1.359	2,68	4,24	5,57
200 gr. de PO^4MgNH^4 au m ² }	400	930	170	660	283	1.549	2,32	3,88	5,47

Tandis que la teneur en Mg des différentes parties de la plante, ne croît pas régulièrement avec la quantité d'engrais, la teneur en calcium des mêmes organes diminue également de façon irrégulière, mais la variation du rapport Ca/Mg est continue.

Ce sont les feuilles qui présentent le plus grand écart de richesse en magnésium (283 contre 237 soit 120 % du témoin).

(1) Qu'il veuille bien ainsi que M. PASTAC, chef de laboratoire, trouver ici l'expression de ma gratitude.

En ce qui concerne le rapport $\frac{Ca}{Mg}$, les chiffres extrêmes diffèrent de 61 % pour les racines (3,74 contre 2,32) de 20 % (4,65 contre 3,88) pour la partie comestible et de 20 % (6,53 contre 5,47) pour les feuilles vertes (1).

LAITUE : Le terrain a été partagé en cinq parcelles, dont deux ont servi de témoins et les trois autres ont reçu respectivement 50 gr., 100 gr. et 200 gr. de phosphate ammoniaco-magnésien au m². Les rendements n'ont pu être déterminés.

Les chiffres provenant des analyses figurent dans le tableau suivant :

<i>Culture de Laitue avec PO⁴MgNH⁴</i>							
Parcelle	Cendres p. 100 gr. du sec. mgr.	Mg p. 100 gr. du sec. mgr.	Ca p. 100 gr. du sec. mgr.	Ca/Mg en poids	Ca/Mg en équiv.	Mat. sèche % du frais gr.	Mg p. 100 gr. du frais mgr.
Témoin (moy. des deux)...	21,6	302	1.068	3,54	2,16	4,71	14,2
50 gr. PO ₄ Mg NH ₄ au m ² .	21,6	353	1.130	3,20	1,95	5,13	18,1
100 gr. PO ₄ Mg NH ₄ au m ² .	22,8	395	1.291	3,27	1,99	4,80	18,9
200 gr. PO ₄ Mg NH ₄ au m ² .	23,1	376	974	2,59	1,58	4,39	16,5

On remarquera que la teneur en cendres augmente régulièrement avec la dose d'engrais, la teneur en magnésium augmente très sensiblement jusqu'à 100 gr. au mètre carré (de 302 à 394 mgr. pour 100 gr. soit de 31 % environ). La teneur en calcium augmente aussi très sensiblement pour les mêmes doses d'engrais. Pour la dose de 200 gr. de phosphate ammoniaco-magnésien, la teneur en Mg retombe à 376 mgr. pour 100 gr. (soit 24 % de plus que les témoins) tandis que la teneur en calcium devient plus faible que chez les témoins (974 contre 1.068).

Expérience N° 2 sur le Chou du Japon.

Cette expérience a été réalisée à Vierzon, sur une terre étudiée dans le chapitre précédent, dans la propriété et par les soins de M. GRA-

(1) Voir dans le dernier chapitre un essai d'explication de ces faits.

NIER(1). Rappelons que ce sol, riche en matières humiques, a fourni à l'analyse les chiffres suivants de *Ca* et *Mg* :

Attaque nitrique			Éléments échangeables			Eléments. échangés (<i>M</i> /50)		
<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Ca}{Mg}$	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Ca}{Mg}$	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Ca}{Mg}$
13,6	27	0,48	12,3	0,69	17,6	2,24	0,275	8,1

(Chiffres exprimés en milliég. p. 100 gr.)

La concentration en *Mg* de la solution obtenue par échange avec l'acétate de sodium *M*/50 (0,275) et la valeur du rapport $\frac{Ca}{Mg}$ dans cette solution (8,1) doivent faire prévoir, à la lumière des résultats obtenus par les expériences en pots, qu'un apport de magnésium à cette terre n'est susceptible de se traduire que par une diminution du rendement si, toutefois les résultats obtenus sur le Cresson alénois peuvent être généralisés.

Quatre parcelles de 10 m² chacune ont été ménagées, la première servant de témoin. La seconde reçut 20 gr. de *CO*³ *Mg* pur au mètre carré, la troisième 50 gr. et la quatrième 200 gr.

Les plantes récoltées ont été privées de leurs racines et pesées à l'état frais, puis à l'état sec. On y a dosé ensuite *Ca* et *Mg*. Les résultats figurent au tableau de la page suivante :

EXAMEN DES RÉSULTATS.

Le poids frais d'un plant est maximum sur la parcelle témoin (35 gr. 7 contre 28,3 ; 32,6 et 33 gr. 7). Le poids sec d'un plant est presque rigoureusement identique sur toutes les parcelles (2 gr. 08, 2 gr. 04, 2 gr. 06 et 2 gr. 16). La teneur en *Mg* de la récolte varie très peu avec les deux premières doses d'engrais (187 mgr. et 175 mgr. pour 100 gr. du sec contre 170 mgr. chez le témoin) ; elle est fortement augmentée avec la dose la plus élevée (200 gr. au mètre carré) : 247 mgr. pour 100 gr. Le rapport $\frac{Ca}{Mg}$ diminue de 11,2 à la valeur 7,8.

L'action de l'engrais magnésien, sensible si l'on envisage la composition minérale du végétal, paraît au contraire négligeable vis-à-

(1) Je suis heureux de pouvoir témoigner ici mes remerciements à mon ami GRANIER.

Expérience de culture en pleine terre, avec carbonate de magnésium (Vierzon).

Chou du Japon.

Parcelles	Nombre de plantes	Poids de récolte fraîche	Poids de récolte sèche	Poids d'un plant frais	Poids d'un plant sec	Ca p. 100 gr. du sec	Mg p. 100 gr. du sec	Ca/Mg en équiv.	Cendres p. 100 gr. du sec
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Témoin	185	kg. 6,610	gr. 385	gr. 35,7	gr. 2,08	mgr. 3.133	mgr. 170	11,2	24,55
20 gr. CO_3Mg au M^2	172	4,880	351	28,3	2,04	3.135	187	10,2	24,58
50 gr. CO_3Mg au M^2	225	7,350	465	32,6	2,06	3.114	175	10,8	22,54
200 gr. CO_3Mg au M^2	194	6,540	420	33,7	2,16	3.174	247	7,8	

vis du poids sec de la plante. Elle paraît légèrement défavorable au poids frais.

Il y a lieu de noter que ces résultats sont obtenus sur une plante très riche en calcium et présentant un rapport $\frac{Ca}{Mg}$ élevé.

Expérience N° 3 sur le Blé.

Cette expérience a été réalisée à Roye, par les soins de MM. LE-MAIRE et BLONDY (1) à la demande de M. JAVILLIER et de moi-même. Les résultats en ont été rapidement exposés par M. JAVILLIER au cours d'une conférence récente [25].

L'analyse du sol — précédemment étudié — a donné les chiffres suivants :

Attaque nitrique			Eléments échangeables			Elém. échangés (M/50)		
<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Ca}{Mg}$	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Ca}{Mg}$	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Ca}{Mg}$
26,2	20,6	1,27	14	0,225	62	2,55	0,123	20,7

Les chiffres sont exprimés en milliéquivts. p. 100 gr.

Il s'agit d'un terrain présentant une faible teneur en *Mg* échangeable, donnant, par échange avec une solution d'acétate de sodium *M*/50, une solution pauvre en *Mg* : 0,123 milliék. par litre et présentant un rapport *Ca*/*Mg* élevé : 20,7.

C'est donc le type du terrain sur lequel l'apport d'engrais magnésien a le plus de chance de montrer des résultats favorables. Seize parcelles de 80 m² chacune ont été ménagées suivant le schéma suivant :

EXPÉRIENCES D'ENGRAIS SUR BLÉ SIRODOT (CULTURE PRÉCÉDENTE : BETTERAVES A SUCRE)

Effectuées chez M. Lemaire à Roye (Somme), 1932-1933.

T	1	2	3	2	3	T	1
Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :
26 k. 3	27 k.	27 k.	29 k. 6	31 k.	31 k.	29 k. 4	30 k. 7
Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :
84 k. 5	83 k. 5	84 k.	85 k. 5	90 k.	90 k.	82 k. 6	85 k.

(1) Qu'ils trouvent ici l'expression de nos plus vifs remerciements.

1	T	3	2	3	2	1	T
Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :	Grain :
30 k.	29 k. 9	31 k. 5	30 k. 5	30 k. 7	30 k. 1	30 k. 5	30 k. 4
Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :	Paille :
89 k. 5	87 k. 8	90 k. 5	86 k. 5	89 k. 2	88 k. 9	88 k.	88 k. 5

Les différentes parcelles ont reçu comme engrais :

	Superphosphate	Sulf. d'Am.	Ph. Am. Mg.
T.....	3 kgr. 200	0 kgr. 600	0 kgr. 000
1.....	2 kgr. 000	0 kgr. 600	0 kgr. 819
2.....	0 kgr. 800	0 kgr. 600	1 kgr. 638
3.....	0 kgr. 000	0 kgr. 600	2 kgr. 184

Ces chiffres ramenés à l'Ha correspondent à :

	Superphosphate	Sulf. d'Am.	Ph. Am. Mg.
T.....	400 kgr.	75 kgr.	—
1.....	250 kgr.	75 kgr.	102 kgr. 4
2.....	100 kgr.	75 kgr.	204 kgr. 8
3.....	—	75 kgr.	273 kgr. 1

Les 16 parcelles ont reçu en outre sur l'ensemble 20 kgr. 500 de nitrate de soude, soit 160 kgr. à l'Ha au printemps.

	Moyenne de récolte		Moyenne de rendement		Augm. Rendement %	
	Grain	Paille	Grain	Paille	Grain	Paille
	à l'hectare		à l'hectare		à l'hectare	
	kgr.	—	kgr.	—	—	—
T.....	29,000	85,850	3.625	10.731,2		
1.....	29,550	86,500	3.693	10.812,5	1,89	0,75
2.....	29,650	87,100	3.706	10.887,5	2,24	1,45
3.....	30,700	88,750	3.837	11.093,7	5,86	3,37

NOTA : La valeur boulangère, à l'extensimètre Chopin, des différents lots ne paraît pas influencée, ou, dans de si faibles proportions qu'elles sont de l'ordre ordinaire des erreurs possibles. Le classement serait le suivant en décroissant : 1 ; T ; 3 ; 2.

EXAMEN DES RÉSULTATS.

a) *Rendement* : L'addition d'engrais magnésien s'est soldée par une augmentation faible mais constante du rendement .

Grain	{	+ 1,9 % avec 102 kgr. 4 de phosphate ammoniaco-magnésien/Ha		
		+ 2,2 % avec 204,8	—	—
		+ 5,9 % avec 273,1	—	—

Paille	{	+ 0,75 % avec 102,4 de phosphate ammoniaco-magnésien Ha.				
		+ 1,45 % avec 204,8	—	—	—	—
		+ 3,37 % avec 273,1	—	—	—	—

On doit prévoir d'ailleurs, étant donnée la composition du sol, et l'allure des chiffres obtenus, que des doses d'engrais supérieures eussent fourni des augmentations de rendement plus sensibles.

b) *Composition du grain récolté* : Les chiffres résultant du dosage du magnésium, du phosphore et de l'azote dans le blé total provenant de cette expérience figurent dans le tableau suivant :

Parcelles	<i>Mg</i>	<i>Mg</i> % du témoin	<i>P</i>	<i>N</i>
Témoin.....	102	100	444	384
102 kgr. 4 p. Ha	112	109	434	381
204 kgr. 8 —	117	116	392	369
273 kgr. 1 —	128	125	422	363

(Chiffres exprimés en mgr. p. 100 gr. de grain sec.)

La teneur en *Mg* croît régulièrement avec la dose d'engrais et revêt des valeurs supérieures de 9 %, 16 % et 25 % à celles du témoin.

Les teneurs en *P* et *N* ne paraissent pas varier de façon régulière ; il est pourtant à remarquer que les chiffres les plus élevés en sont trouvés chez le témoin.

Les quelques essais dont il a été fait mention ne doivent être considérés que comme des expériences préliminaires, ou plus exactement comme des « expériences pour voir ». On peut estimer que les connaissances acquises sont dès maintenant suffisantes pour ne plus avoir à « pêcher en eau trouble ». J'ai l'espoir que les recherches poursuivies en application des notions dégagées au précédent chapitre, en apporteront bientôt la preuve.

TRAVAUX CITÉS

1. RAULIN (J.). — Etudes chimiques sur la végétation. Th. doct. ès. sc. Paris, 1870.
2. MOLISCH (H.). — Die Ernährung der Algen. *Sitzber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien.*, 1895, 104, 783, und 1896, 105, 633-648.
3. — Mineralische Nahrung der niederen Pilze. *Sitzber. Bot. Centrblt.*, 1894, 60, 167-168. *Sitzber. d. K. Akad. d. Wissensch. Wien.*, 1894, 103, 554-574.
4. BOKORNY (I.). — Über den Einfluss des Calciums und Magnesiums auf die Ausbildung der Zellorgane. *Bot. Centr.*, 1895, 62, 1-4.
5. BENECKE (W.). — Die zur Nahrung der Schimmelpilze Notwendigen Metalle. *Jahrb. f. Wiss. Bot.*, 1893, 28, 487-530.
6. — Ein Beitrag zur mineralischen Nahrung der Pflanzen. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.*, 1894, 12, 105-117.
7. — Über die mineralische Nahrung der Pflanzen, in Besonderheit der Schimmelpilze. *Bot. Centralt.*, 1894, 60, 195-196.
8. — Über Kulturbedingungen einiger Algen. *Bot. Zeit.*, 1898, 56, 83-96.
9. — Einiger neuere Untersuchungen über den Einfluss von Mineralsalzen auf Organismen. *Bot. Zeit.*, 1904, 62, 113-122.
10. JAVILLIER (M.). — Essais de substitution du glucinium au magnésium et au zinc pour la culture de *Sterigmatocystis nigra*. *C. R. Ac. Sc.*, 1913, 156, 406-409.
11. LINOSSIER (G.). — Sur la biologie de l'*Oïdium lactis*. Influence de la quantité des éléments minéraux sur le développement du champignon. *C. R. Soc. biol.*, 1917, 80, 433.
12. CANALS (E.). — Du rôle physiologique du magnésium chez les végétaux. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1929, 11-14.
13. JAVILLIER (M.). — Le magnésium et la vie. Le magnésium engrais et le magnésium aliment. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, 12, 709 et *Chim. et Ind.*, 1930, 23.
14. SAUSSURE (Th. de). — Recherches chimiques sur la végétation. Paris, 1804.
15. DAVY (H.). — Eléments de chimie agricole. Trad. A. Bulos, Paris, 1819.
16. SALM-HORSTMAR. — Versuche und Resultate über die Nahrung der Pflanzen. Braunschweig, 1865.
17. MALAGUTI (F.). — Leçons de Chimie agricole professées en 1847.
18. LŒW (O.). — Über die physiologischen Funktionen der Calcium und Magnesiumsalze in Pflanzenorganismus. *Flora*, 1892, 75, 368-394.
19. — The physiological role of mineral nutrients in plants. *U. S. Dept. Agr. Bu. Plt. Ind. Bull.*, 45 (1903).
20. — Zur Theorie der Magnesiumfunktionen in der Pflanze, die Ernährung der Pflanze, 1930, 26, 477.
21. — Über den Einfluss des Calciums auf die physiologische Funktion des Magnesiums. *Ernährung der Pflanze*, 1931, 27, 97 et 121.

22. BERNARDINI i CORSO. — Staz. Sperim. Agrar. Ital., 1908, 41, 191-208.
23. PFEIFFER (T.) und RIPPEL (A.). — Der Einfluss von Kalk und Magnesia auf das Wachstum der Pflanzen. *Journ. Landw.*, 1920, 68, 5-39.
24. ANDRÉ (G.). — Chimie Agricole. *Chimie Végétale*. Paris, 1924.
25. JAVILLIER (M.). — La question de l'emploi de composés magnésiens en agriculture. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1936, 18, 255.

TRAVAUX CONSULTÉS

1. BARBIER (G.). — Influence des rapports chaux-magnésie-potasse dans un milieu nutritif sur le développement et la composition du maïs. *C. R. Ac. Agric.*, 1934, 20, 385.
2. BERNARDINI (L.) i SINISCALCHI (A.). — Intorno all' influenza di vari rapporti fra calce e magnesia sullo sviluppo delle piante. *Staz. Sper. Agr. Ital.*, 1909, 42, 369-386.
3. BOLELOUCKY (F.). — Action antagoniste des ions calcium et magnésium sur les pois. *Zemed. Archiv.*, 1928, 9, 493 ; d'après *Chem. Abstr.*, 1929, 23, 4.720.
4. BORASIO (L.). — L'action fertilisante du magnésium. *Giorn. Riscultura*, 1930, 20, 8. *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 1924.
5. BRIOUX (Ch.) et JOUIS (Ed.). — Action fertilisante de la magnésie. *Ann. Agron.*, 1932, 2, p. 146.
6. — Action fertilisante de la magnésie. *C. R. Ac. Agric.*, 1931, 17, 201 ; Action fertilisante de la magnésie. *C. R. Ac. Agric.*, 1935, 21, 47 ; Action fertilisante de la magnésie, *Ann. Agron.*, 1932, 2, 146 ; Action fertilisante de la magnésie. *Ann. Agron.*, 1935, 5, 190.
7. — La magnésie en agriculture. Son rôle. Résultats expérimentaux. *Chim. et Ind.*, 1932, 27, 263.
8. — Action comparée de la chaux et de la magnésie sur la mobilisation des réserves organiques et minérales des sols. *C. R. XIV^e Congrès Chim. Ind. Paris*, 1934.
9. BRIOUX (Ch.) et JOUIS (Ed.). — Action fertilisante de la magnésie. Recherches complémentaires. *Ann. Agron.*, 1933, 3, 310.
10. — Recherches sur les produits magnésiens. Rapports sur le fonctionnement de l'Institut de Recherches agronomiques pendant l'année 1930-1931, 9, 207 ; 1931-1932, 10, 177 ; 1932-1933, 11, 67 et 219, et recherches sur la fertilisation effectuées en 1934 par les Stations Agronomiques. Douai. Imprimerie, 1935, p. 108 et 111.
11. DIX (W.) und BISCHOF (St.). — Düngungsversuche mit magnesiassalzen zu Hafer zur Ermittlung der Wirkungsweise des Magnesiums. *Z. f. Pflanzenern. Düng. Bodenk.*, 1930, 18 A, 158.
12. DOPTER. — Recherches sur le phosphate ammoniaco-magnésien. Rapport sur le fonctionnement de l'Institut de Recherches Agronomiques pendant l'année 1931-1932, p. 182.
13. DROUJININE (D. V.) et CRVINDENKOV (V. G.). — Rôle du calcium et du magnésium dans le chaulage et la fumure des terres. *Troudy Naouch Inst. Oud.*, 1933, 113, 28. *Chim. et Ind.*, 1934, 31, 1451.

14. ECHEVIN (R.). — Sur le pouvoir absorbant des sols vis-à-vis du chlorure de magnésium. *C. R. Ac. Sc.*, 1935, 200, 1243.
15. GEHRING (A.). — Action fertilisante du sulfate de magnésium et sa dépendance de l'état de la chaux dans les sols. *Prakt. Blätt. Pflanzenbau*, 1929, 6, n° 12, d'après *Ann. Agr.*, 1930, 47, 693.
16. JACOB (A.). — Die Bedeutung der Magnesia als Düngemittel. *Z. f. Ang. Chem.*, 1920, 33, 292.
17. JAVILLIER et AL. CRÉMIEU. — Engrais magnésiens et teneur du grain de blé en azote. *C. R. Ac. d'Agriculture*, 1928, 14, 986.
18. JAVILLIER, SULLIVAN et IMAS. — Sur la relation entre la richesse en N du grain de blé et sa teneur en divers éléments. *C. R. Ac. d'Agriculture*, 1927, 13, 102.
19. LEMMERMANN (O.), EINECKE (A.) und FISCHER (H.). — Untersuchungen über die Wirkung eines verschiedenen Verhältnisses von Kalk und Magnesia in einigen Böden auf höhere Pflanzen und Mikroorganismen. *Chem. Zentr.*, 1911, 2, 1760.
20. LUTMAN et WALBRIDGE. — Le rôle du Mg dans le vieillissement des plantes. *Bulletin de la station agricole expérimentale de Burlington* (Vermont), n° 296, juin 1929.
21. MC MURTREY (J. E.). — Relation of calcium and magnesium to the growth and quality of tobacco. *J. Am. Soc. Agr.*, 1932, 24, 707.
22. MALAGUTI et DUROCHER. — Influence de la nature du sol sur la végétation. Les métaux alcalins et alcalino-terreux. *Ann. Chim. et Phys.*, 1858, 54, 257.
23. MOSER (F.). — The Ca-Mg ratio in soils and its relation to crop growth. *J. Am. Soc. Agr.*, 1933, 25, 305.
24. NOSTITZ (A. von). — Zur Bedeutung der basisch Austauschbaren Boden-nährstoffe für die Pflanzen und über Einwirkung des Kalkes auf die absorbierenden Bodenkörper. *Landw. Versuchs Stat.*, 1925, 103, 159-177.
25. SCHMITT (L.). — Die Wirkung des Magnesiumions auf kalkarmen Mineralböden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 1933, 29 A, 50.
26. SICHMANN-KEDROW (O.). — Importance de la teneur en Mg des engrais calciques. *Z. f. Pflanz.*, B. 1931, 10, 68.
27. TRIWOSCH (S.). — Ueber den Einfluss von Magnesium, Eisen und Kalk auf das Wachstum der gelben Lupine (*Lupinus luteus*), *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 1934, 13 B, 155.
28. VOELCKER (J. A.). — The Woburn experimental station of the Royal agricultural Society of England. *Journ. Roy. Agric. Soc.*, 1915, 76, 317-363; 1916, 77, 235-264.
29. WARTHIADI (D.). — Veränderungen der Pflanze unter dem Einfluss von Kalk und Magnesia. *Diss. München.*, 154 p., 1911.
30. WHEELER (H. J.) and HARTWELL (B. L.). — Magnesium as a manure R. I. *Sta. Rpt.*, 1905, 17, 221-60.
31. WILDFLUSCH (R. T.) et RYSOW (I. Ch.). — Actions de divers rapports d'échange entre calcium et magnésium sur le rendement des récoltes et le développement de l'orge. *Ann. de l'Acad. d'Etat blanc-ruthène Gory-Gorki*, 1930, 12, 91.
32. ZIKHMAN-KEDROV (O. K.). — Effet de l'association de la magnésie aux applications de chaux. Engrais et Récolte (en russe), 1930, 2, 186, d'après *Chem. Abstr.*, 1931, 25, 1.617.

CHAPITRE VII

CONSIDÉRATIONS SUR LA FIXATION ET L'ÉCHANGE DES CATIONS CHEZ LES ÊTRES VIVANTS

ESSAI DE SYNTHÈSE DES PHÉNOMÈNES DE FIXATION ET D'ÉCHANGE DES BASES

Si l'on cultive un champignon microscopique ou une plante supérieure dans un milieu nutritif abondamment pourvu de tous les constituants minéraux nécessaires sauf un, et si l'on fait varier la concentration du cation en défaut, par quels phénomènes se traduit cette variation de concentration ? De même comment se traduit le changement de concentration d'un élément métallique dans la ration d'un animal ?

On note en général trois choses : 1^o La croissance de l'organisme est plus ou moins retardée ou accélérée ; 2^o La quantité fixée de l'élément étudié varie ; 3^o Les différents constituants minéraux de l'organisme sont touchés et leurs rapports modifiés.

Telles sont les trois rubriques sous lesquelles on peut ranger les quelques réflexions qui vont suivre.

En ce qui concerne l'intégration à la matière vivante d'un cation déterminé, la répercussion de cette fixation sur la vie de l'organisme, on ne retiendra que ce qui est susceptible de mesure : concentration de l'élément fixé ou croissance de l'organisme. De même lorsque l'on examinera la concurrence de deux ou plusieurs cations, on n'envisagera que les grandeurs mesurables, c'est-à-dire les rapports pondéraux, ou mieux les rapports équivalentaires.

En suivant cette simple ligne de conduite, et sans chercher à pénétrer le mécanisme intime des phénomènes, il sera possible de noter des points de similitude de plus en plus évidente entre le comportement des cations vis-à-vis de la matière vivante et vis-à-vis d'une

classe de corps comprenant des matières organiques comme les colloïdes humiques des sols et des composés minéraux comme les zéolithes ou les permutites.

Je montrerai enfin que les phénomènes étudiés sont, en première approximation du moins, conformes aux lois de l'échange des bases établies sur les permutites.

De la similitude de forme des lois on doit évidemment se garder de conclure à l'identité intime des phénomènes. Bien que cette similitude puisse être considérée comme une présomption d'identité, je me bornerai à l'envisager comme simple hypothèse de travail commode.

Cette attitude me permettra parfois de conduire un raisonnement par analogie, de prévoir des faits déjà vérifiés ou, s'ils ne le sont pas, de concevoir des expériences de vérification. De ce point de vue le présent exposé doit être avant tout considéré comme le point de départ de nouvelles recherches.

I. — Croissance des organismes en fonction de la concentration d'un cation indispensable dans le milieu nutritif.

CROISSANCE.

La forme de la courbe de croissance en fonction de la concentration x d'un constituant indispensable du milieu est celle d'une branche d'exponentielle.

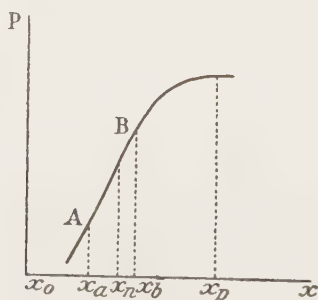


Fig. 28.

Si l'on excepte les très faibles valeurs de x , la courbe est d'abord linéaire de A en B , puis elle s'incurve plus ou moins vite et l'on atteint des valeurs de x qui sont pratiquement indifférentes.

Je laisserai de côté toute la région des concentrations x_o — x_a . De nombreux auteurs ont donné des équations mathématiques rendant compte de la forme de la courbe depuis x_n jusqu'à x_p (concentration voisine de l'optimum).

Il faut citer, en raison des services qu'elle a pu rendre, la formule de Mitscherlich [1].

$$P = A (1 - e^{-cx})$$

Cette loi exprime le fait que l'apport d'une quantité donnée dx d'un aliment indispensable est d'autant plus efficace vis-à-vis du rendement (et par conséquent que l'accroissement dP de celui-ci est plus considérable) que l'on s'écarte davantage du rendement maximum A correspondant aux meilleures conditions. Elle s'écrit :

$$\frac{dP}{dx} = (A - P) c \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \text{rendement en poids.} \\ A = \text{rendement maximum.} \\ C = \text{constante.} \end{array} \right.$$

En intégrant on a :

$$\log (A - P) = \log A - cx$$

ou

$$P = A (1 - e^{-cx})$$

Cette formule a donné lieu à de vives controverses [2] mais elle rend compte, avec une approximation très suffisante, du rendement des cultures en fonction des quantités d'un engrais présent dans le terrain, toutes choses égales d'ailleurs.

Cependant, on trouve en général qu'on peut rendre compte du phénomène dans la même région (entre x_n et x_p) par une équation de la forme :

$$P = \pi x^{\frac{1}{q}}$$

(On verra par la suite pourquoi je choisis cette formule parmi d'autres également satisfaisantes).

Y a-t-il compatibilité entre les formules :

$$P = \pi x^{\frac{1}{q}} \quad (1)$$

et la formule :

$$P = A (1 - e^{-cx}) \quad (2)$$

Autrement dit, si le rendement peut être exprimé par la formule de Mitscherlich, est-il possible de le représenter par une formule de la forme (1) ? On trouve en général qu'entre certaines limites de x il est possible de choisir les valeurs de π , q d'une part, de A et c d'autre part, telles que les deux fonctions prennent des valeurs assez voisines lorsque x varie dans l'intervalle considéré. Autrement dit, il est possible de choisir les constantes π , q , A et c de telle façon que les deux courbes (1) et (2) se superposent avec une certaine approximation.

Exemples : Tel est en particulier le cas du rendement de l'Avoine, étudié par MITSCHERLICH, en fonction du phosphate de calcium présent dans le milieu nutritif. Les rendements vérifiant la formule $P = A (1 - e^{-cx})$ sont les suivants :

(x) Phosphate de calcium (mono) (quantités relatives)	(P) rendement relatif
10	44
25	63
50	80
100	91,6

Le calcul montre que ces résultats peuvent aussi être exprimés par la fonction :

$$P = 23,3 x^{0,3} \quad \text{où} \quad \pi = 23,3 \quad \text{et} \quad \frac{1}{q} = 0,3$$

Les valeurs de K calculées d'après l'expérience, en posant $\frac{1}{q} = 0,3$ sont les suivantes :

$$22, \quad 24, \quad 24,7 \quad 23.$$

π fixé à 23,3 ne diffère, au plus, de ses valeurs expérimentales, que de 6 % environ ; cette approximation apparaît satisfaisante.

On voit, par cet exemple, que l'on peut traduire les phénomènes de rendement avec une approximation qui est d'ailleurs du même ordre, soit par la formule de Mitscherlich, soit par une formule du type $P = \pi x^{\frac{1}{q}}$. L'une et l'autre de ces formules sont applicables dans un certain intervalle de x . Suivant les cas d'ailleurs, il se

trouvera que l'un ou l'autre des deux types de formules se vérifiera dans un intervalle de x plus étendu (voir plus loin la croissance des rats en fonction de la teneur en magnésium de leur ration alimentaire).

Les valeurs de x vérifiant la formule (1), sont, comme nous l'apprend l'expérience, celles qui rendent la composition du milieu voisine des conditions physiologiques normales.

Exemples :

1^o HELLRIEGEL [3] a cultivé de l'orge dans des pots de sable ; le milieu était composé de tous les éléments nutritifs, sauf de potassium. Les chiffres de rendement en matière sèche sont les suivants lorsqu'on ajoute du chlorure de potassium :

Mgr. de K^2O du KCl par pot (x)	Matière sèche récoltée en gr.
23,5	5,41
47	9,02
94	15,32
188	21,25
282	24,42

Le calcul montre que ces chiffres vérifient la formule $P = 0,73 x^{0,65}$ au moins pour les quatre premières déterminations. En posant $\frac{1}{q} = 0,65$, on calcule pour π les valeurs suivantes : (1)

1) 0,70 2) 0,74 3) 0,80 4) 0,71 5) 0,63

2^o Lorsque le potassium est ajouté sous forme de nitrate, le rendement P , en fonction des quantités de K^2O introduites, peut être représenté par une formule analogue : $P = 0,50 x^{0,70}$ avec, il est vrai, des variations un peu plus grandes du coefficient qui oscille entre 0,45 et 0,55.

3^o Les chiffres d'HELLRIEGEL représentant la moyenne des essais effectués avec différents sels de potassium (ClK , SO^4K^2 , NO^3K , PO^4KH^2 , PO^4K^2H) sont les suivants :

(1) Ces chiffres correspondent à la formule $P = 0,65 x^{0,65}$, au moins en première approximation. Il semble pourtant qu'il y ait des variations brusques de la puissance $\frac{1}{q}$ pour certaines valeurs de x ; dans l'intervalle de deux discontinuités on trouve pour $\frac{1}{q}$ des valeurs remarquablement constantes. Je me propose de revenir sur ce sujet dans une prochaine publication.

Par pot : mgr. de K^2O	Matière sèche récoltée en gr.
23,5	5,95
47	6,79
70,5	10,80
94	13,75
188	20,36
282	24,13

La puissance $\frac{1}{q} = 0,65$, donne par le calcul des valeurs expérimentales, les valeurs de π suivantes :

1° 0,64 3° 0,68 5° 0,68 { ces chiffres s'écartent de la moyenne (0,65), au
2° 0,56 4° 0,72 6° 0,62 { maximum de 0,09, soit 14 %

4° Voici une autre série d'expériences du même auteur, relatives à l'action du potassium en absence et en présence de sodium.

Mgr. K^2O par pot (x)	94	188	282	376
Récolte sèche en gr. quand Na } est présent dans le milieu (P) }	23,02	32,28	35,53	38,27
Récolte sèche en gr. quand Na } fait défaut (P) }	15,64*	29,72	34,90	36,28

L'action du potassium peut être représentée par :

$P = 6,5 x^{0,30}$ (a) lorsque Na est présent dans le milieu et par
 $P = 6,2 x^{0,30}$ (b) lorsque Na fait défaut :

Mgr. K^2O par pot (x)	94	188	282	376
Récolte sèche calculée par la formule :				
$P = 6,5 x^{0,30}$	25,5	31,3	35,5	38,6
Récolte sèche calculée par la formule :				
$P = 6,2 x^{0,3}$	24,1*	29,7	33,7	36,7

Comme on peut s'en rendre compte, par la confrontation des deux tableaux, la concordance est satisfaisante dans l'ensemble entre les résultats expérimentaux et les chiffres calculés à l'aide des formules (a) et (b) — sauf en ce qui concerne le rendement (marqué d'une *) relatif à la plus faible dose de K lorsque le sodium fait défaut.

5° CANALS [4] a déterminé le rendement de culture d'*Aspergillus niger* en fonction de la teneur du liquide nutritif en Mg .

Voici les chiffres de CANALS :

Concentration en <i>Mg</i> (mgr. %)	Poids sec (gr.)
2	1,987
4	3,700
10	3,965
50	4,662
100	2,955
500	2,410

Le poids sec de matière récoltée, P , en fonction de la teneur en magnésium x du milieu, peut s'exprimer ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Teneurs 2 et 4 mgr. pour 100 gr.} & \left\{ \begin{array}{l} P = 993 x \\ P = 925 x \end{array} \right. \\ \text{Teneurs de 4 à 50} & \dots\dots\dots P = 320 x^{0,1} \end{aligned}$$

Relation de la forme $P = \pi x^{\frac{1}{q}}$

Pour $\frac{1}{q} = 0,1$, le calcul des chiffres expérimentaux assigne à π les valeurs suivantes : 324, 317, 317.

6° LINOSSIER [5] donne des chiffres mesurant le développement d'*Oëdium lactis* cultivé sur milieux à teneurs variées en *Mg*.

Voici ces chiffres :

Teneur en <i>Mg</i> (mgr.)	Poids de récolte (mgr.)	$\frac{1}{q}$	π
0,5	60	»	»
1	102	»	»
2,5	277	0,14	65
5	313	0,14	65
10	326	0,14	60

Le calcul montre qu'à partir de la teneur 2,5, le poids de la récolte P peut être représenté, en fonction de la concentration en magnésium x du milieu nutritif par l'équation.

$$P = 65 x^{0,14}$$

En posant $\frac{1}{q} = 0,14$ on obtient les valeurs de π suivantes : 65, 65, 60.

Pour les valeurs de $x = 0$ mgr. 5 et 1 mgr., on a sensiblement

$$P = \pi x \left\{ \begin{array}{l} \pi = 120. \\ \pi = 102. \end{array} \right.$$

7° BERTRAND et JAVILLIER [6] ont étudié « l'action du manganèse sur le développement de l'*Aspergillus niger* ». De l'expérience n° 8 j'isole les chiffres suivants :

Mn introduit (x) (mgr.)	Poids sec (P) en gr.	$\frac{1}{q}$	π
—	—	—	—
10	2,190	0,09	2,1
25	2,380	0,09	1,8
100	2,700	0,09	1,8
500	2,765	0,09	1,6
1.250	3,510	0,09	1,8

ils vérifient la formule $P = 1,8 x^{0,09}$. La valeur de $\frac{1}{q}$ dans cette formule étant posée égale à 0,09, on calcule pour π les valeurs suivantes : 2,1 ; 1,8 ; 1,8 ; 1,6 ; 1,8.

8° LUNDEGARDH [7] a étudié l'action du nitrate de potassium sur le développement de l'Avoine ; voici les chiffres de cet auteur :

NO ₃ K par litre en mgr. (x)	Poids secs en mgr. (P)	$\frac{1}{q}$	π
—	—	—	—
50	465	0,43	23,2
200	793	0,43	21,9
500	1.387	0,43	25,7
1.500	2.100	0,43	24,3
3.000	2.628	0,43	22,5

Ces chiffres vérifient la formule $P = 23,5 x^{0,43}$.

La puissance de x étant 0,43 ; on calcule pour le coefficient π les valeurs suivantes :

23,2 21,9 25,7 24,3 22,5

9° Enfin, il ressort d'expériences personnelles d'alimentation de jeunes rats (1) avec des régimes à teneurs variées en *Mg*, que la croissance, mesurée par le gain des animaux pris à âge équivalent pendant les 20 premiers jours d'expérience, dépend de la teneur en *Mg* du régime.

Voici les chiffres obtenus sur une série de femelles :

	Teneur du régime en mgr. pour 100 gr. (x)	Croissance relative (y) en poids
1	55	100
2	30	88
3	15	67

(1) Cf. Chap. II.

On trouve par le calcul que les résultats vérifient la formule $P = \pi x^{\frac{1}{q}}$ où $\pi = 26$ et $\frac{1}{q} = 0,36$. En posant $\frac{1}{q} = 0,36$ on trouve pour π les valeurs 23,5 ; 26 ; 26.

Les chiffres relatifs à une série d'animaux mâles sont les suivants :

Teneur du régime (x) en mgr. de Mg	Croissance relative (P)
55	100
30	84
15	63
2,5	15

Ces chiffres vérifient la formule :

$$y = 25 x^{0,35}$$

En posant $\frac{1}{q} = 0,35$, on calcule pour π les valeurs suivantes : 24,5 ; 26,9 ; 24,5.

Comme dans les exemples précédents, lorsque x est très petit (ici = 2,5 on trouve pour P une valeur aberrante (1).

10° Des conclusions analogues peuvent être tirées de l'examen des chiffres de Grace MEDES [8]. En cherchant, parmi ses résultats, ceux qui correspondent à des régimes ne différant que par leur teneur en Mg , et en calculant des moyennes de croissance on obtient les quelques chiffres suivants qui sont certainement très approximatifs :

Teneur du régime en mgr. $Mg (x)$	Croissance relative (P)	
6	20 gr.	38 pr. 100
16	36 gr.	68 pr. 100
25	53 gr.	100 pr. 100

Ils vérifient la formule $P = \pi x^{\frac{1}{q}}$ où $\pi = 10,3$; et $\frac{1}{q} = 0,7$.

(1) La formule de MITSCHERLICH est vérifiée par toutes les déterminations résumées dans ce tableau. La relation $P = 100 (1 - e^{-0,028 x})$ rend compte de la variation de P en fonction de x ; les valeurs de P calculées ne différant des valeurs expérimentales que de — 3 %, + 2 %, — 1,6 % et — 1,3 %.

Cette formule donne pour P les valeurs :

37 au lieu de 38
72 au lieu de 68
100 au lieu de 100

On remarquera que l'action du Mg sur la croissance est ici beaucoup plus marquée que dans mes expériences :

$$\left(\frac{1}{q} = 0,7 \text{ au lieu de } 0,35 \text{ et } 0,36 \right).$$

La raison en est probablement que le régime de G. MEDES est beaucoup moins riche en calcium que le mien, l'effet du magnésium y est, de ce fait, beaucoup plus sensible.

II. — Concentration d'un cation dans la matière vivante en fonction de sa concentration dans le milieu nutritif.

J'ai essayé, dans différents cas, d'exprimer les quantités fixées en fonction des quantités offertes (concentration dans la matière vivante en fonction de la concentration dans le milieu nutritif).

a) Généralement, pour des concentrations faibles dans le milieu nutritif, à un léger accroissement de celle-ci correspond une augmentation plus considérable de la quantité fixée.

Si l'on pose :

y = quantité fixée pour 100 gr. de substance vivante.
 x = concentration du milieu nutritif.

On a, pour des valeurs de x très petites, $y = Kx$ et la courbe est linéaire.

b) Lorsque x atteint des valeurs correspondant à des conditions physiologiques voisines de la normale (optimum de récolte pour une culture de champignons microscopiques), la quantité y fixée est toujours lié à la concentration x mais y ne croît plus aussi rapidement que x .

Il existe un intervalle, dans l'échelle des valeurs de x , à l'intérieur duquel on peut représenter la fonction par une équation de la forme :

$$y = K x \frac{1}{p} \quad \text{où} \quad K = C^{te} \quad \text{et} \quad \frac{1}{p} = C^{te} < 1$$

c) Lorsque la concentration x dans le milieu nutritif augmente et atteint des valeurs pour lesquelles la toxicité apparaît, les phénomènes sont sans doute plus complexes mais peuvent être représentés par une courbe d'allure hyperbolique.

La région la plus intéressante est celle des concentrations voisines de ce que l'on peut envisager comme la normale physiologique (b). Il est curieux de noter que cette région se caractérise par une fixation du cation pouvant être représentée par une fonction de même forme que celle qui rend compte des phénomènes d'adsorption en général et, en particulier, de la fixation des cations par les permutites et les colloïdes humiques.

$$y = K x \frac{1}{p}$$

Ceci ne saurait être évidemment invoqué comme une démonstration de l'opinion suivant laquelle le cation fixé le serait par un processus d'adsorption.

Il se pourrait qu'on ait en effet à faire à une adsorption purement physique. Mais il apparaît plus probable que le cation fixé donne naissance à un ou plusieurs composés et la fixation pourrait être assimilée à un partage du cation entre la solution nutritive et la matière vivante considérée comme deuxième solvant, le phénomène se compliquant d'une véritable combinaison entre le cation et certains constituants du deuxième solvant.

L'ensemble du système obéirait donc à la règle des phases et à la loi d'action de masses.

Il y aurait de la sorte analogie avec ce qui se passe dans les permutites d'après AUSTERWEILL.

Quel que soit, en tous cas, le mécanisme intime de la fixation, il faut retenir que l'allure de ce phénomène est semblable à celle de l'adsorption et est régie par une loi de la forme

$$y = K x \frac{1}{p}$$

Relativement à la fixation d'un cation, la matière vivante, ou tout au moins une fraction de celle-ci se conduit à la manière des permutites ou des colloïdes humiques.

Exemples :

1^o BRETIN, MANCEAU et REY [9] indiquent leurs chiffres relatifs à « l'absorption du potassium par le *Penicillium glaucum* cultivé sur liquide de Raulin additionné de doses croissantes d'azotate de K' ».

Si l'on isole du tableau de chiffres ceux qui sont relatifs aux apports de K suivants :

K ajouté p. 100 en gr.	K absorbé pour 100 du sec en gr.
—	—
0,04	1,12
0,06	1,28
0,08	1,34
0,10	1,42
0,14	1,53
0,16	1,61
0,18	1,65
0,12	1,50
0,20	1,70

On s'aperçoit en faisant les calculs que la formule

$$y = K x^{\frac{1}{p}} \quad \text{où } K = 82 \quad \text{et } x = 0,24$$

$$y = 82 x^{0,24}$$

rend compte de la fixation de K dans l'intervalle considéré, avec une assez grande approximation puisque les valeurs de K, calculées d'après l'expérience et en posant $\frac{1}{p} = 0,24$ sont les suivantes :

83,2	80,4	81,7	80,4	82,4
82,8	81,5	82,6	82,8	

2^o CANALS [10] détermine les quantités de Mg fixé par l'*Aspergillus* cultivé sur des milieux de richesse variée en Mg. Voici ses chiffres (liquide de Raulin modifié par M^{lle} Robert). (On ajoute Mg sous forme de SO^4Mg .)

Concentration (x)	Mg fixé pour 100 gr. de récolte, en mgr. (y)
—	—
2 mgr. p. 100	50
4 —	67
10 —	202
50 —	266
100 —	386
500 —	1.892

Le calcul montre que la formule $y = K x^{\frac{1}{p}}$ est applicable entre 4 mgr. pour 100 et 100 mgr. de Mg pour 100 dans le milieu nutritif, avec les valeurs $K = 118$ et $\frac{1}{p} = 0,23$

$$y = 118 x^{0,23}$$

Cette formule conduit, en posant $\frac{1}{p} = 0,23$ aux valeurs suivantes, de K : 119, 108, 127, soit un écart maximum de 8,4 % par rapport à la moyenne.

Il est infiniment regrettable que nous ne possédions que trois chiffres dans l'intervalle 10 mgr.-100 mgr. pour 100, intervalle qui se révèle être très probablement celui dans lequel on vérifie la loi

$$y = K x^{\frac{1}{p}}$$

3° P. GÉNAUD [11] donne dans sa thèse des chiffres relatifs à la fixation de certains cations par les cellules de la levure de bière agitées avec des solutions à différentes concentrations de sels inorganiques de ces cations.

L'auteur montre qu'une certaine fraction du cation en solution pénètre dans les cellules ; celles-ci perdent simultanément, au bénéfice de la solution, une quantité approximativement équivalente des cations qu'elles renfermaient.

Il calcule le rapport $\frac{C_x}{C_o}$ des concentrations du cation envisagé, à l'équilibre et au début de l'expérience, il donne à ce rapport le nom de « coefficient de partage ». Ce rapport il le trouve parfois constant, tantôt variant de façon continue lorsque C_o varie. Remarquons que $\frac{C_x}{C_o}$ n'a aucun rapport avec le coefficient de partage tel qu'il est et doit être compris habituellement. Le coefficient de partage c'est :

$$\frac{C_o - C_x}{C_x} = \frac{\text{quantité fixée}}{\text{quantité en solution à l'équil.}}$$

Si l'on calcule d'après les chiffres de Génaud, les quantités fixées en fonction des quantités restant en solution lorsque l'équilibre est réalisé (ce qui seul est intéressant) on s'aperçoit des faits suivants :

a) *Fixation du Ca par les cellules de levure.*

Posons $C_o - C_x = \text{quantité fixée} = y$

$C_x = \text{Concentration de la solution à l'équilibre} = x$

Le tableau (p. 73) montre 3 déterminations utilisables, elles sont relatives aux mesures faites avec concentrations à l'origine :

		C_o	$C_o - C_x$	C_x
$\frac{N}{1.000}$		100	88	12
$\frac{N}{500}$		200	158	42
$\frac{N}{250}$		400	228	172

On trouve par le calcul qu'on peut représenter le phénomène de fixation par la formule

$$C_o - C_x = K C_x^{\frac{1}{p}}$$

$$\text{ou } y = K x^{\frac{1}{p}}$$

en attribuant à K et $\frac{1}{p}$ les valeurs

$$K = 38 \quad \frac{1}{p} = 0,36$$

Si $\frac{1}{p} = 0,36$ on a pour K les valeurs 36, 41, 36.

Il faut regretter ici l'absence de chiffres utilisables pour des concentrations supérieures de la solution. Les chiffres relatifs à l'essai fait avec une solution $\frac{N}{100}$ ne peuvent manifestement pas être pris en considération (la raison en est sans doute que la détermination de $C_o - C_x$ comporte alors une erreur considérable).

b) *Fixation du Pb par les cellules de levure.*

Mêmes symboles que précédemment. Les concentrations sont exprimées en 10^{-5} ion-gramme par litre.

C_o	$C_o - C_x^y$	C_x^x
1.000	272	728
500	256	244
250	231	19
200	193	7

On a ici, entre y et x , la relation $y = 155 x^{0,1}$, relation de la forme $y = K x^{\frac{1}{p}}$

où $K = 155$ et $\frac{1}{p} = 0,1$

Pour $\frac{1}{p} = 0,1$ on calcule les valeurs particulières de K :

159	172	148	141
+ 2,6 %	+ 11 %	— 4,5 %	— 9 %

REMARQUES.

A. — Remarquons que la croissance s'exprime en fonction de la concentration du milieu nutritif par une loi de même forme que celle qui régit la fixation du cation. Il est légitime de penser qu'il y a une relation directe entre la fixation, c'est-à-dire la concentration du cation dans l'organisme, et la croissance de celui-ci.

En admettant que les propriétés physicochimiques des substances absorbantes dépendent de chacun des principaux cations fixés on conçoit que l'ensemble de ces propriétés se rapproche ou s'éloigne des valeurs les mieux compatibles avec les fonctions vitales suivant que les cations sont absorbés dans des proportions voisines ou très différentes de celles qui assurent la croissance optima. Dans ces conditions on est en droit de s'attendre à une variation de ces propriétés suivant une loi de la forme :

$$Y = K x^{\frac{1}{p}}$$

B. — Le poids P de matière vivante formée en un temps t dépend de la concentration x du cation qu'on fait varier dans le milieu, suivant la loi :

$$P = \pi x^{\frac{1}{q}} \quad (1)$$

D'autre part la concentration y du cation envisagé dans la matière vivante, au bout du temps t , dépend aussi de x suivant la loi :

$$y = K x^{\frac{1}{p}} \quad (2)$$

Dans l'intervalle des concentrations où les deux lois se vérifient et à l'instant t , la quantité de cation présente dans l'être vivant sera donc :

$$y \cdot P = K \pi x \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) \quad (3)$$

et en posant $K \pi = K'$; $\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) = \frac{1}{R}$ et $y \cdot P = Y$

nous aurons

$$Y = K' x^{\frac{1}{R}}$$

Donc la quantité Y de l'élément présent dans l'organisme dépend de la concentration x dans le milieu nutritif suivant une loi de la forme :

$$Y = K x^{\frac{1}{p}}$$

De plus, si nous fixons la valeur de x ce qui revient à supposer la composition du milieu constante, nous aurons, à l'instant t , en éliminant x entre les deux équations (1) et (3)

$$x = P \cdot \left(\frac{1}{\pi} \right)^q$$

$$Y = K \pi P^{\left(1 + \frac{p}{q}\right)} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\left(1 + \frac{q}{p}\right)} = K \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{q}{p}} P \left(1 + \frac{q}{p}\right)$$

Relation de la forme $Y = A P^\alpha$ où $\alpha > 1$

On doit donc s'attendre à trouver, dans un organisme se développant sur un milieu où la concentration d'un cation est subnormale tout en étant comprise entre les limites de validité des équations (1) et (2), un accroissement de la valeur absolue du cation fixé plus rapide que l'accroissement en poids de l'organisme (le pourcentage du cation fixé doit s'élever).

Cette formule montre qu'il est beaucoup plus facile d'augmenter la teneur de la récolte en un élément par un apport d'engrais que d'augmenter le rendement de la récolte. C'est là un fait bien connu des expérimentateurs et que M. JAVILLIER et moi-même avons constamment noté au cours de nos essais d'engrais magnésiens.

La formule $Y = A P^{\left(1 + \frac{q}{q}\right)}$ se trouve d'ailleurs vérifiée par de nombreux résultats expérimentaux, je citerai seulement comme exemple :

L'action du manganèse sur *Aspergillus niger*, étudiée par BERTRAND et JAVILLIER. On trouve, par le calcul des résultats relatifs à des doses de Mn situées de part et d'autre de 0 mgr. 4 p. 1000 que :

dans la formule $P = \pi x^{\frac{1}{q}}$, $\frac{1}{q} = 0,09$

dans la formule $y \% = K x^{\frac{1}{p}}$, $\frac{1}{p} = 0,555$

Dans la formule $Y = A P^{\left(1 + \frac{q}{p}\right)}$, la valeur calculée de la puissance $1 + \frac{q}{p}$ est :

$$1 + \frac{0,555}{0,09} = 7,2$$

Or, les calculs effectués d'après les chiffres de BERTRAND et JAVILLIER permettent de trouver directement la valeur expérimentale de cette puissance, et l'on trouve 7,0.

La concordance est excellente.

Je pourrais faire les mêmes observations au sujet de l'action de Mg sur l'*Aspergillus* étudiée par CANALS cité plus haut.

III. — Rapport de deux cations fixes par l'organisme en fonction de leur rapport dans le milieu nutritif.

Dans les considérations précédentes, nous avons supposé tous les autres constituants du milieu constants, et en particulier les autres principaux cations.

De fait les expériences visées étaient établies en faisant varier un seul élément métallique.

Or, il résulte d'expériences antérieures et d'expériences personnelles (Rat) que les rapports de deux cations fixés par l'être vivant dépendent du rapport de ces deux cations dans le milieu nutritif suivant une loi de la forme

$$R_2 = R_1^x$$

entre certaines limites du rapport R_1 .

Exemples :

1° BARBIER [12] a cultivé des maïs sur solutions nutritives constamment renouvelées en vue d'étudier l'influence du rapport K/Ca et Mg/Ca .

Cet auteur a fait l'analyse des plantes récoltées et l'on peut à l'aide de ses chiffres calculer les rapports qui figurent ci-dessous.

a) $\frac{K}{Ca}$ dans la plante lorsque $\frac{K}{Ca}$ varie dans la solution :

	<u>1</u>	<u>2 *</u>	<u>3 *</u>	<u>4 *</u>	<u>5</u>
K/Ca (solution) R_1	0,010	0,053	0,110	0,250	1
Ka/Ca (plante) R_2	0,110	0,256	0,767	2,052	4,344

Chiffres exprimés en équivalents-grammes.

Le calcul montre que la formule :

$$\left[\frac{K}{Ca} \right]_{\text{plante}} = 1,4 \left[\frac{K}{Ca} \right]_{\text{solution}}^{1,34}$$

rend compte de la variation des deux rapports pour les trois déterminations marquées d'un *. En posant $\alpha = 1,34$ on calcule d'après les chiffres expérimentaux les valeurs de K suivantes :

1,27 1,42 1,25

(Remarquons que l'expérience 2 est faite dans des conditions pouvant être considérées comme les conditions physiologiques normales).

b) $\frac{Mg}{Ca}$ dans la plante lorsque $\frac{Mg}{Ca}$ varie dans la solution

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Mg/Ca (solution) R_1	0,01	0,026	0,053	0,110	0,330
Mg/Ca (plante) R_2	0,100	0,187	0,230	0,448	0,875

Le calcul montre que la formule :

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{plante}} = 10 \left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{solution}}^{0,8}$$

rend compte de la variation des deux rapports pour les quatre expériences 2, 3, 4, 5.

Cette formule donne en effet les valeurs suivantes de R_2 , calculées en fonction de R_1 .

	R_2 calculé	R_2 expérimental
1	0,063	0,100
2	0,134	0,137
3	0,238	0,230
4	0,430	0,448
5	1,040	0,875

Remarquons encore ici que le domaine des rapports où la formule est applicable est justement celui qui correspond à des conditions physiologiques favorables.

Des deux expériences de BARRIER, nous pouvons conclure que le rapport $\frac{K}{Ca}$ varie plus vite dans la plante que dans la solution, et qu'au contraire le rapport $\frac{Mg}{Ca}$ varie moins dans la plante que dans la solution nutritive.

La plante réalise de plus une concentration du Mg par rapport au Ca .

Elle abaisse le rapport Ca/Mg mais elle restreint cet abaissement lorsque le rapport Ca/Mg qui lui est offert s'abaisse.

Elle se conduit en cela vis-à-vis des solutions plus riches en Ca qu'en Mg de façon analogue à une permutite, une zéolithe ou un sol.

L'équilibre d'échange pour une permutite peut être représenté par :

(13)

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{perm.}} = 0,91 \left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{liq.}}^{0,58}$$

cette formule montre que

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{perm.}} > \left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{liq.}}$$

tant que le rapport

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{liq.}} \text{ reste inférieur à environ } 0,8.$$

Pour un végétal comme le Maïs, l'équilibre d'échange est représenté par :

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{plante}} = 10 \left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{liquide}}^{0.8}$$

et cette formule montre que

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{plante}} > \left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{liquide}}$$

tant que le rapport

$$\left[\frac{Mg}{Ca} \right]_{\text{liquide}} \text{ reste inférieur à } 100.000.$$

Vis-à-vis des solutions du sol riches en calcium la plante se conduit donc d'une façon tout à fait semblable à une permutite.

La plante réalise aussi une élévation du rapport $\frac{K}{Ca}$ mais elle amplifie cette élévation à mesure que le rapport $\frac{K}{Ca}$ qui lui est offert s'élève.

Nous pouvons pousser encore plus loin l'analogie avec les permutites. Si l'on fait passer une solution, renfermant un mélange de Ca et Mg , où le rapport $\frac{Mg}{Ca}$ est $< 0,8$ de bas en haut, dans une colonne de permutite, le Mg se fixe plus que le Ca et par conséquent le rapport $\frac{Mg}{Ca}$ dans la solution va en s'abaissant, il s'abaissera aussi dans la phase solide à mesure qu'on s'élève quoique restant supérieur à sa valeur dans le liquide.

Par un raisonnement analogue on doit prévoir que le rapport $\frac{Mg}{Ca}$ fixé dans la plante doit baisser progressivement du bas vers le haut.

Si l'on examine les chiffres que j'ai obtenus sur le poireau on trouve en effet les valeurs suivantes :

	N° de l'échantillon		
	1	2	3
Mg/Ca dans la racine R_1	0,444	0,621	0,719
— la partie comestible R_2	0,322	0,394	0,429
— les feuilles vertes R_3	0,255	0,298	0,305

2° Au cours d'expériences de nutrition animale j'ai alimenté des

rats avec des régimes où le rapport $\frac{Mg}{Ca}$ était modifié à volonté par apport de Mg . Dans le tableau ci-dessous figurent ces rapports et les rapports $\frac{Mg}{Ca}$ trouvés à l'analyse des animaux entiers :

	Mg/Ca dans le régime R_1	Mg/Ca dans l'animal R_2
1	0,4	0,031
2	0,6	0,036
3	0,8	0,041
4	1	0,046
5	2	0,059

Le calcul montre que la formule $R_2 = 0,174 R_1^{0,4}$ rend compte de la variation de R_2 en fonction de R_1 . L'application de cette formule à partir de l'expérience n° 2 aboutit aux chiffres suivants :

R_2 calculé	R_2 trouvé
0,036	0,036
0,042	0,041
0,044	0,048
0,058	0,059

Les considérations précédentes amènent à considérer la matière vivante comme douée, vis-à-vis des cations, d'une certaine capacité d'absorption, à l'image des zéolithes naturelles ou des permutites, à l'image aussi des colloïdes humiques des sols.

Comme ces dernières substances la matière vivante est susceptible d'échanger ses cations et la loi qui gouverne cet échange,

$$R_2 = K R_1^\alpha$$

est semblable à celle qui régit le même phénomène dans le complexe absorbant des sols, dans les zéolithes et les permutites.

a) Dans le remplacement d'un cation par un autre dans la matière vivante, il faut donc voir l'effet de la concurrence entre 2 cations tendant chacun à se fixer suivant une loi de la forme :

$$y = K x^{\frac{1}{p}}$$

b) Tout se passe, entre les limites envisagées, comme si la matière vivante possédait une capacité d'absorption limitée, obligeant un cation à déplacer l'autre pour s'y introduire.

c) On peut tenter d'expliquer la « sélection » des cations en attribuant au corps « P — cation₁ » une solubilité différente de celle du corps « P — cation₂ ». En sorte que le cation qui a tendance à se fixer en prépondérance est celui qui donne le composé « P — cation_n » le moins soluble.

(Je désigne par P le constituant, ou l'ensemble des constituants de la matière vivante ayant la propriété de fixer les cations suivant la loi $y = K x^{\frac{1}{p}}$. On doit sans doute considérer les colloïdes en général et les colloïdes protéïdiques en particulier comme formant la plus grande part de ce contingent).

Nous n'avons malheureusement pas de confirmation de cette manière de voir.

Cependant, en ce qui concerne les colloïdes du sol, de telles variations des propriétés physiques suivant le cation fixé sont des faits d'expérience courante.

Et l'on sait, par ailleurs, qu'AUSTERWEIL (1) explique par une théorie analogue, dont je me suis inspiré, l'échange des cations dans les permutites artificielles.

On sait aussi que le phénomène d'échange est présenté par un constituant prépondérant de la matière végétale, l'amidon (TRYLLER) [14].

CONCLUSIONS.

Les différents points de cet exposé nous ont amené à assimiler progressivement les phénomènes connus de la fixation et de l'échange des cations dans la matière vivante, aux phénomènes de fixation et d'échange des bases dans les zéolithes et les permutites.

Nous avons constaté qu'au moins en première approximation et entre certaines limites, les deux ensembles de phénomènes reconnaissent les mêmes lois.

Ce faisant, nous n'avons évidemment pas pénétré le mécanisme intime de la fixation et de l'échange et rien ne nous permet de nous prononcer en faveur d'une théorie purement physique de l'absorption ou au contraire en faveur d'une théorie chimique, toujours possible, et extrêmement séduisante lorsqu'elle revêt la forme proposée par AUSTERWEIL au sujet des permutites.

(1) Chap. V.

TRAVAUX CITÉS

1. MITSCHERLICH. — Methodik der Versuche in Vegetationsgefäßen und auf den Versuchsfeldern. *Abderhalden Arbeits*, 1924, XI, 2¹, 211.
2. PFEIFFER (T.), BLANCK (E.) und FLÜGEL (M.). — Wasser und Licht als Vegetationsfactoren und ihre Beziehungen zum Gesetze von Minimum. *Landw. Versuchs. Stat.*, 1912, 76, 169-236.
3. HELLRIEGEL (H.), WILFARTH (H.), RÖMER (H.) und WIMMER (G.). — Vegetationsversuche über den Kalibedarf einiger Pflanzen (Berichterstat-ter H. Wilfarth), Berlin, 1898.
4. CANALS (E.). — Du rôle physiologique du magnésium chez les végétaux. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1929, 11, 14.
5. LIROSSIER (G.). — Sur la biologie de l'*Oidium lactis* Influence de la quan-tité des éléments minéraux sur le développement du champignon. C. R. Soc. de biol., 1917, 80, 433.
6. BERTRAND (G.), et JAVILLIER (M.). — Action du manganèse sur le dévelop-pement de l'*Aspergillus niger*. *Ann. Inst. Pasteur*, 1912, 26^e année, 241-249.
7. LUNDEGÅRDH (H.). — Die Nährstoffaufnahme der Pflanze. G. Fischer. Jena, 1932, p. 134
8. MEDES (G.). — Magnesium metabolism on purified diets. *Journ. of biol. chem.*, 1926, 68, 295.
9. BRETIN (P.), MANCEAU (P.) et REY. — Absorption du potassium par le *Penicillium glaucum* cultivé sur liquide de Raulin additionné de doses croissantes d'azotate de potassium. C. R. Soc. de biol., 1931, 106, 197.
10. CANALS (E.). — *Loc. cit.*
11. GÉNAUD (P.). — Thèse doctorat ès Sc. Nat., Paris, 1930.
12. BARBIER (G.). — Observations sur la nutrition potassique calcique et magnésienne de la plante. C. R. Ac. Agr., 1934, 20, 386.
13. ROTHMUND und KORNFELD. — Der Basenaustausch in Permutit. I. *Zeits. anorg. allg. Chem.*, 1918, 103, 129.
14. TRYLLER (H.). — Beiträge zur Chemie der Kartoffelstärkefabrikation. *Chem. Zeits.*, 1920, 44, 833-845.

TRAVAUX CONSULTÉS

1. BOTTAZZI. — La membrane protoplasmica e la permeabilita cellulare. *Arch. Scienze Biologiche*, 1927, 10-245.
2. BRETIN (P.), MANCEAU (P.) et REY. — Absorption du Cu par *Penicillium glaucum* cultivé sur liquide type de Raulin additionné de doses crois-santes d'un sel organique de Cu (acétate). C. R. Soc. biol , 1931, 107-154.
3. BROOKS (M. M.). — Studies ou the permeability of living cells. *Proto-plasma*, II, 1927, 420.
4. DEMOUSSY et ANDRÉ. — Absorption sélective du potassium par les plantes. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, 806-810.

5. DEVAUX (H.). — Généralité de la fixation des métaux par la paroi cellulaire. P. V. Soc. Linnéenne de Bordeaux, 3 avril 1901.
6. — Comparaison des pouvoirs absorbants des parois cellulaires et du sol pour les sels dissous. P. V. Soc. Sc. phys. et Nat. de Bordeaux, 7 janv. 1904.
7. — Déplacement du Ca et des bases fixées dans les plantes. P. V. Soc. Sc. phys. et Nat. Bordeaux, 27 janvier 1916.
8. — Echanges réversibles des bases entre la plante et son milieu. P. V. Soc. Sc. phys. et Nat. Bordeaux, 10 fév. 1916.
9. — Fixation rapide par la plante vivante du fer et d'autres métaux lourds. P. V. Soc. Sc. Phys. et Nat. Bordeaux, 13 avril 1916.
10. — Action rapide des solutions salines sur les plantes vivantes : déplacement réversible d'une partie des substances basiques contenues dans la plante. C. R. Ac. Sc., 1916, 162, 561.
11. — Nouvelles recherches sur l'absorption et le déplacement du plomb dans une plante vivante. P. V. Soc. Sc. phys. et Nat. Bordeaux, 7 avril 1921.
12. FLEISCHMANN (W.). — Untersuchungen zur Frage der Permeabilität pflanzlicher und tierischer Zellmembranen für Kohlehydrate. *Pflügers Archiv.*, 1928, 220, 448-465.
13. FONTAINE (M.). — Tension superficielle et échanges entre les cellules végétales et le milieu extérieur. C. R. Soc. biol., 1926, 10, 1484.
14. GÈNEVOIS (L.). — Sur les échanges d'ions entre sels solubles et sels très peu solubles. Les échanges d'ions dans les tissus végétaux. P. V. Soc. Sc. phys. Bordeaux, 24 décembre 1925.
15. GIRARD (P.). — La perméabilité sélective des parois vivantes et inertes aux ions et les conséquences chimiques qu'elle comporte. *Ann. de phys. et de physicochimie biol.*, 1925, 1, 194.
16. HAMMETT. — Studies in the biology of metals. *Protoplasma*, 1928, 4, 183-187. *Protoplasma*, 1929, 5, 135, 535, 547.
17. HEVESY (G.). — The absorption and translocation of lead by plants. *Biochem. Journ.*, 1923, 17, 439-445 ; 1923, 17, 263-274.
18. HOAGLAND and DAVIS. — The intake and accumulation of electrolytes by plant cells. *Protoplasma*, 1929, 6, 610.
19. — The composition of the cell salt of the plant in relation to the absorption of ions. *Journ. of. Gen. Phys.*, 1923, 5, 629.
20. LAPICQUE (L.). — La cellule est-elle enveloppée d'une membrane semi-perméable ? *Ann. de physiol. et physico-chim biol.*, 1925, 1, 85.
21. — Sur l'absorption des sels par les cellules végétales ; épictèse et sélection. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, 621.
22. LASNITZKI (A.) et SZÖRENGI (E.). — The influence of different cations on the growth of yeast cells. *Biochem J.*, 1934, 28, 1.678.
23. LUNDEGÅRDH und MORAVEK. — Untersuchungen über die Salzaufnahme der Pflanzen. *Biochem. Zeitsch.*, 1924, 151, 296.
24. MESTREZAT (W.) et GARREAU. — Vitesse de diffusion des ions à travers un septum dans ses rapports avec la présence de molécules extérieures susceptibles de fournir des ions d'échange. *Ann. de Phys. et de Phys. chimie, biol.*, 1925, 1, 212-282.
25. MESTREZAT (W.), GIRARD (P.) et MORAX (V.). — Recherches expérimentales sur la perméabilité cellulaire aux ions. C. R. Soc. biol., II, 1922, 69, 144, 227.

26. MESTREZAT (W.) et GIRARD (P.). — Recherches expérimentales sur la perméabilité des cellules aux ions. *C. R. Soc. Biol.* II, 1922, 356, 448.
 27. MESTREZAT (W.), GIRARD (P.) et LI-SHOU-HOUA. — Recherches expérimentales sur la perméabilité des cellules aux ions. *C. R. Soc. biol.* 1922, 2, 358.
 28. MOND (R.) und HOFFMANN. — Weitere Untersuchungen über die Membranstruktur der Blutkörperchen. Die Beziehungen zur Durchlässigkeit und Molekularvolumen. *Pflügers Archiv.*, 1928, 219, 467 ; 1928, 220, 194-202.
 29. NETTER (H.). — Über die Elektrolytgleichgewichte an elektiv ionenpermeablen Membranen, und ihre biologische Bedeutung. *Pflügers Archiv* , 1928, 220, 107-123.
 30. OSTERHOUT (W. J. V.). — Sur la diminution de la perméabilité due à certains cations bivalents. *Bot. Gaz.* 1915, 59, 317 ; 1915, 59, 242.
 31. — Is living protoplasm permeable to ions ? *Journ. Gen. Phys.*, 1925, 8, 131.
 32. PANTANELLI. — Über Ionenaufnahme. *Protoplasma*, 1929, 7, 129.
 33. — Assorbimento elettivo di ioni. *Bull. R. Inst. Bot.*, Napoli, 1915, 5, 1.
 34. — De corso dell'assorbimento di ioni nelle piante. *Ebenda*, 1918, 6, 1.
 35. — Assorbimento elettiva di ioni da soluzioni equilibrate. *Ebenda*, 1920, 6, 261.
 36. — Influenza della concentrazione sul meccanismo dei assorbimento dei sali nelle piante. *Archiv. Scienze Biol.*, 1928, 12, 163.
 37. RAAB (E.). — Permeabilität und Atmung der Ganseerythrocyten. *Pflügers Archiv.*, 1927, 217, 124.
 38. RABER (O.). — Perméabilité de la cellule aux électrolytes. *Bot. Gaz.* 1923, 75, 298.
 39. REED (H. S.). — The nature of growth. *Amer Nat.*, 1924, 58, 337-349.
 40. RUFZ DE LAVISON. — Du mode de pénétration de quelques sels dans le protoplasma et sur la nature de leur action toxique. *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1911, 9^e série, 14, 97.
 41. — Du mode de pénétration de quelques sels dans la plante vivante. Rôle de l'endoderme. *Rev. Gén. de Bot.*, 1910, 22, 225.
 42. SCARTH (G. W.). — The penetration of cations into living protoplasm. *Amer. Journ. of Botany*, 1925, 12, 133.
 43. SCHARRER (K.) und SCHROPP (W.). — Wasserkultur und Gefäßversuche über die Wirkung verschiedener Kaliumsalze unter besonderer Berücksichtigung des Magnesiums. *Landw. Versuchs.-Stat.*, 1934, 121, 175.
 44. STILES (W) Détermination de la perméabilité des cellules végétales aux substances dissoutes. *New Phytologist.*, 1923, 22, 1-29.
 45. — Absorption des sels par les tissus. *Ann. of Botany* , 1924, 38, 617-633.
 46. TEISSIER (G.). — Thèse Doct. Sc., Paris, 1931.
 47. WIERNIGA. — Quantitative Permeabilitätsmessungen. *Protoplasma*, 1930, 8, 522-584.
 48. ZYCHA (H.). — Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Permeabilität von Blattzellen für Salze. *Jahr. f. Wiss. Bot.*, 1928, 68, 499.
-

CONCLUSIONS

1° Toute recherche concernant la chimie biologique ou la chimie agricole comporte une large part d'analyse chimique.

Au cours du présent travail de très nombreux dosages de magnésium ont dû être exécutés dans des produits d'origine animale ou végétale ainsi que dans les solutions provenant de la mise en solution des terres. Dans ce but il a d'abord été utilisé une méthode due à JAVILLIER et DJÉLATIDÈS, méthode consistant à doser le phosphore par la méthode de Copaux dans un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Puis j'ai été conduit à l'étude de la précipitation du magnésium en combinaison avec la 8-hydroxyquinoléine.

Simultanément avec FLECK et WARD, j'ai précisé les conditions de *pH* de cette précipitation. J'ai préparé et étudié les caractères de solubilité de différents composés métalliques de la 8-hydroxyquinoléine dans les solvants organiques. J'en ai déduit à la fois une méthode de *séparation du magnésium* dans les solutions d'origine biologique renfermant différents métaux (*Al, Fe, Zn, Cu, Ca*) et une méthode de *microdosage du magnésium*.

Ces recherches analytiques m'ont conduit accessoirement à une nouvelle méthode photolorimétrique de *microdosage du fer* au moyen de la 8-hydroxyquinoléine.

La sensibilité de la technique obtenue m'a amené à la proposer comme méthode de *dosage de la 8-hydroxyquinoléine au moyen du fer* ; je l'ai utilisée avec profit pour le dosage final de cette substance dans un précipité d'hydroxyquinoléinate magnésien lors du dosage de quelques centièmes de milligramme de magnésium.

2° L'étude de l'influence de la teneur en magnésium d'un régime synthétique bien équilibré, sur la croissance du jeune Rat blanc a conduit aux résultats suivants :

a) Une teneur de 2,5 p. 100.000 du régime utilisé détermine chez

le jeune animal une véritable carence magnésienne, avec arrêt de croissance et accidents caractéristiques.

b) Une teneur de 50-55 p. 100.000 assure une croissance normale.

c) Des teneurs plus faibles provoquent un ralentissement de la croissance.

J'ai établi qu'il existe une relation entre la croissance du Rat et la concentration en magnésium du régime. Cette relation peut s'exprimer par une loi identique à celle que MITSCHERLICH a proposée pour rendre compte du rendement des végétaux en fonction de la quantité d'un élément nutritif présent dans le milieu de culture

$$P = A (1 - e^{-cx})$$

P étant le poids de matière vivante formée ;

A étant une constante ;

C étant une constante ;

e la base des log népériens ;

x la concentration de l'élément envisagé.

d) Des teneurs considérables du régime en Mg sont très bien tolérées par l'animal.

e) La composition minérale du Rat nourri avec les régimes de richesses en magnésium les plus variées est relativement très stable.

3° L'étude des carences vitaminiques en facteur liposoluble de croissance, en facteurs hydrosolubles B et l'étude de la carence vitaminique totale (carence en A , B et D) a montré que la teneur en magnésium du régime carencé utilisé était sans répercussion sur l'évolution des phénomènes envisagés. Cette notion est contraire à celle qui avait jadis été publiée par MM. DELBET et PALIOS.

4° Des expériences de nutrition avec des régimes artificiels isodynames, de richesse différente en glucides et lipides, renfermant des quantités variées de sels magnésiens ont permis de mettre en évidence une relation directe entre la teneur en magnésium du régime et l'utilisation des glucides.

Les résultats de ces recherches montrent que les besoins en magnésium dépendent, pour une part, de la répartition des principes immédiats organiques de la ration.

Il a été établi qu'un facteur nouveau de la nutrition était à considérer : le rapport $\frac{\text{magnésium}}{\text{glucides}}$.

5° L'étude du magnésium, envisagé dans ses rapports avec la végétation, m'a conduit d'abord à l'étude des sols. J'ai établi des techniques pour la détermination du magnésium passant facilement en solution, et pour la détermination du rapport $\frac{Ca}{Mg}$; ces techniques sont inspirées par une série de considérations préliminaires concernant les propriétés physico-chimiques des sols et en particulier les phénomènes d'échange de bases.

6° Estimant que la fertilité du sol doit se trouver conditionnée par la composition de la solution qui y circule, j'ai effectué quelques cultures en pots sur des terrains modifiés par des apports calculés de magnésium, de façon à étudier l'action du rapport $\frac{Ca}{Mg}$ de la solution du sol et aussi l'action de la concentration en Mg de cette solution, à rapport égal $\frac{Ca}{Mg}$.

A ce propos, des méthodes empiriques de calcul sont proposées et discutées qui doivent permettre l'expérimentation sur les sols en place. Les résultats obtenus montrent l'importance considérable du rapport $\frac{Ca}{Mg}$ en ce qui concerne les rendements et le développement du système racinaire.

Enfin, l'analyse de récoltes obtenues sur des terres ayant reçu des doses et des composés variés d'engrais magnésien montre combien il est facile d'augmenter la proportion de magnésium fixée par les végétaux.

7° J'ai essayé d'envisager du même point de vue la fixation et l'échange des cations, dans les permutites et les sols et chez les êtres vivants.

A l'aide de nombreux chiffres puisés dans la littérature, j'ai montré que la fixation d'un élément donné dans une permutite ou dans un être vivant obéit à des lois de même forme.

La répartition de deux cations en concurrence paraît être également réalisée, dans les deux cas, suivant la même loi.

Enfin, la croissance des organismes peut être exprimée, en fonction de la concentration dans le milieu d'un élément nécessaire, entre certaines limites de celle-ci, par une autre loi également de la forme $y = K x^{\frac{1}{p}}$. On peut déduire de ces lois un certain nombre de conséquences qui paraissent dès maintenant vérifiées.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I. — Techniques analytiques.....	8
CHAPITRE II. — Magnésium et croissance du Rat.....	47
CHAPITRE III. — Magnésium et carences vitaminiques.....	87
CHAPITRE IV. — Magnésium et utilisation des glucides.....	106
CHAPITRE V. — Magnésium et terres arables. Analyse des sols.....	127
CHAPITRE VI. — Magnésium et végétation. Le Magnésium engrais.....	186
CHAPITRE VII. — Considérations sur la fixation et l'échange des cations chez les êtres vivants.....	227
CONCLUSIONS.....	253

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

1. — Intoxication par l'Oxyde de carbone.
2. — Les lames minces, leur rôle possible envisagé du point de vue biologique.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 mai 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

